N° D'ORDRE : 52

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

Philippe PANIER

Ingénieur I.N.S.A.

EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE EN COUCHE FLUIDISEE

Soutenue le 3 Juillet 1979 devant la Commission d'Examen

MM. J.P. COUDERC — Président

R. BUGAREL
J.M. DEMARTHE
M. ENJALBERT
J.P. RIBA
— Examinateurs

N° D'ORDRE :

THESE

PRESENTEE A

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

PAR

Philippe PANIER

Ingénieur I.N.S.A.

EXTRACTION LIQUIDE - SOLIDE EN COUCHE FLUIDISEE

Soutenue le 3 Juillet 1979 devant la Commission d'Examen

MM. J.P. COUDERC — Président

R. BUGAREL
J.M.DEMARTHE
M. ENJALBERT
J.P. RIBA
— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PRESIDENT D'HONNEUR

M. le Professeur ESCANDE
Membre de l'Institut

PRESIDENT

M. le Professeur MONTEL

VICE-PRESIDENTS

M. MARTY	Professeur
M. ENJALBERT	Professeur sans chaire
M. CONSTANT	Maître de Conférences
M. ANDRE	Maître Assistant

Directeur de l'E.N.S.A.T.	Monsieur le Professeur RAYNAUD
Directeur de l'E.N.S.C.T.	Monsieur le Professeur VOIGT
Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T.	Monsieur le Professeur NOUGARO
Directeur de l'I.G.C.	Monsieur le Professeur GARDY

SECRETAIRE GENERAL

M. CRAMPES

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ESCANDE - Membre de l'Institut
M. DIEHL
M. DUPIN

PROFESSEURS

M. ANGELINO	Génie Chimique
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. DAT	Mécanique
M. GARDY	Génie Chimique
M. GRUAT	Mécanique
M. HOFFMANN	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MARTY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. MONTEL	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M. NOUGARO	Mécanique
M. THIRRIOT	Mécanique
M. VOIGT	Chimie Minérale

.../.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Melle	BERDUCOU	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M.	CALMON	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M.	DABOSI	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	ENJALBERT	Génie Chimique
M.	FABRE	Mécanique
M.	FALLOT	Biologie et Biochimie Appliquées, Sciences Agronomiques
M.	GILOT	Chimie Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	LEFEUVRE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	MATHIEU	Chimie Analytique Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	TRANNOY	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TRUCHASSON	Mécanique

MAITRES DE CONFERENCES

M.	ALBERTINI	Sciences Agronomiques
M.	BAJON	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	BAUDRAND	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	BOURGEAT	Minéralogie, Géochimie, Pétrographie et Géologie Appliquée
M.	BRUEL	Informatique fondamentale et appliquée
M.	BUIS	Biologie et Physiologie végétale
M.	CANDAU	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M.	CONSTANT	Chimie minérale
M.	COSTES	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	COUDERC	Génie Chimique
M.	ECOCHARD	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M.	FOCH	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	GASET	Chimie Organique Appliquée et Chimie des Matériaux
M.	GOURDENNE	Chimie Physique
M.	LABAT	Biologie et Biochimie Appliquée, Sciences Agronomiques
M.	LENZI	Chimie APpliquée et Chimie des Matériaux
M.	MASBERNAT	Mécanique
M.	MATHEAU	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	MORELIERE	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	TERRON	Zoologie et Ecologie

Liste établie le 24 janvier 1979

"... Afin que les derniers commençant où les précédents auraient achevé, et ainsi joignant les vies et les travaux de plusieurs, nous allassions tous ensemble beaucoup plus loin que chacun en particulier ne saurait faire".

DESCARTES

A ceux qui me sont chers

Monsieur le Professeur H. GARDY, Directeur de l'Institut du Génie Chimique, en m'accueillant dans son établissement m'a permis d'y effectuer ce travail. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J-P. COUDERC qui a dirigé cette thèse et m'a prodigué sans interruption ses précieux conseils, ses encouragements et son aide et qui me fait l'honneur de présider ce Jury.

En outre, je tiens à remercier Monsieur J-P. RIBA, Maître-Assistant à l'Institut du Génie Chimique, pour les conseils qui m'ont toujours été du plus grand recours.

Mes remerciements vont également à Monsieur R. BUGAREL, Professeur à l'Institut du Génie Chimique ; Monsieur J-M. DEMARTHE, Chef du Département Laboratoires de la Société MINEMET Recherche, et Monsieur M. ENJALBERT, Professeur à l'Institut du Génie Chimique, qui me font l'honneur de bien vouloir juger cette thèse.

Cette étude s'inscrit dans les activités de toute une équipe et à ce titre, je ne saurais oublier l'aide efficace que m'ont apporté tous mes camarades et particulièrement Monsieur J-J. PENE.

Je ne saurais oublier la part du travail qui revient au personnel de l'Institut du Génie Chimique, en particulier de l'Atelier, du Secrétariat et du Centre de Calcul, auquel va toute ma sympathie.

NOMENCLATURE

A' : Absorbance

A_p : Aire de la particule (m^2)

C : Concentration $(kg.m^{-3})$

C_e : Conductance (Ω^{-1})

ΔC : Potentiel d'échange $(kg.m^{-3})$

D : Diffusivité $(m^2.s^{-1})$

D_B : Diamètre des billes de la section d'homogénéisation (m)

D_C : Diamètre de la colonne (m)

F : Nombre de Faraday (96500 Coulomb)

F_R : Facteur de réaction (-)

H : Hauteur du pic (m)

I_{lim} : Intensité du courant limite de diffusion (A)

N : Flux massique $(kg.m^{-2}\ s^{-1})$

N_p : Nombre de particules (-)

Q : Débit du liquide $(m^3.s^{-1})$

V : Volume de la solution de fluidisation (m^3)

V' : Volume corrigé (m^3)

V_s : Volume de soude versée (m^3)

V_o : Volume initial de la solution (m^3)

W : Fraction massique (-)

Z : Rapport des masses molaires (-)

d : Diamètre du cylindre en rotation

dp : Diamètre des particules (m)

dp_i, dp_f : Diamètre des particules à l'instant initial et à l'instant final de la dissolution (m)

dA : Aire élémentaire d'échange (m^2)

g : Accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)

k : Coefficient de transfert de matière instantané en l'absence de réaction chimique ($m.s^{-1}$)

k^* : Coefficient de transfert de matière instantané en présence d'une réaction chimique ($m.s^{-1}$)

k_c, k^*_c : Coefficient de transfert de matière moyen sur la couche fluidisée en l'absence et en présence de la réaction chimique ($m.s^{-1}$)

$\overline{k_c}, \overline{k^*_c}$: Coefficient de transfert de matière moyen sur la couche fluidisée et dans le temps en l'absence et en présence de la réaction chimique ($m.s^{-1}$)

l : Longueur de l'échantillon (m)

m : Débit de matière ($kg.s^{-1}$)

Δm : Masse dissoute (kg)

n : Nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction électrochimique (-)

r : Rayon du tube (m)

s : Fréquence de renouvellement de surface (s^{-1})

t : Temps (s)

u : Vitesse de la solution de fluidisation ($m.s^{-1}$)

u' : Vitesse de rotation du cylindre ($tr.s^{-1}$)

t^* : Temps de pénétration (s)

v_x, v_y : Composantes de la vitesse suivant les directions x et y ($m.s^{-1}$)

x : Direction parallèle à la surface d'échange

y : Direction perpendiculaire à la surface d'échange

y_R : Position de la zone de réaction

Indices

A : Acide benzoïque

B : Soude

AB : Benzoate de sodium

F : Hexacyanoferrate III de potassium

1 : Entrée de la couche fluidisée

2 : Sortie de la couche fluidisée

i : Interface

o : Au coeur du liquide

S : A saturation

ML : Moyenne logarithmique

Lettres grecques

α : Constante donnée par l'équation I-23)

α' : Paramètre de l'équation I-33

δ : Epaisseur du film stagnant (m)

ε : Degré de vide de la couche

ε_λ : Coefficient d'extinction moléculaire. Constante de proportionnalité de la loi de BEER LAMBERT

ν : Viscosité cinématique de la solution ($m^2.s^{-1}$)

μ : Viscosité de la solution ($kg.m^{-1}\ s^{-1}$)

ρ : Masse volumique des particules ($kg.m^{-3}$)

ρ_L : Masse volumique de la solution ($kg.m^{-3}$)

ρ_A, ρ_S : Masse volumique de l'acide benzoïque et du soufre ($kg.m^{-3}$)

χ : Conductivité ($^{-1}.m^{-1}$)

$\Psi(t)$: Fonction de distribution des temps de séjour

ϕ_A : Fraction d'aire active ou fraction d'aire occupée par le produit soluble

ϕ_V : Fraction volumique occupée par l'acide benzoïque dans les particules

ϕ_W : Fraction massique de l'acide benzoïque dans les particules

ϕ_W^* : Fraction massique d'acide benzoïque dans la masse perdue par les particules

Groupes adimensionnels

$Ga = dp^3 \, g . \vartheta^{-2}$ Nombre de GALILEE

$Mv = (\rho - \rho_L) . \rho_L^{-1}$ Nombre de masse volumique

$Re = dp \, . \, u \, . \vartheta^{-1}$ Nombre de REYNOLDS

$Re' = 2 \, r \, . \, u \, . \vartheta^{-1}$ Nombre de REYNOLDS rapporté au tube

$Re'' = u' \, d \vartheta^{-1}$ Nombre de REYNOLDS rapporté au cylindre en rotation

$Sc = \vartheta \, . \, D^{-1}$ Nombre de SCHMIDT

$Sh = k \, . \, dp \, . \, D^{-1}$ Nombre de SHERWOOD

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - DEFINITION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE 1-2

2 - ANALYSES THEORIQUES 1-5

2-1 - Modèle du film stagnant 1-5

2-2 - Modèle de la pénétration et du renouvellement de surface 1-7

2-3 - Théorie de la couche limite 1-10

2-4 - Commentaires sur les modèles 1-13

2-5 - Conclusions 1-15

3 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ANTERIEURS 1-15

3-1 - Transfert de matière en l'absence de réaction chimique en couche fluidisée 1-15

3-2 - Transfert de matière en présence d'une réaction chimique 1-18

3-3 - Conclusions 1-20

4 - RELAXATION DE DIFFUSION 1-21

5 - CONCLUSIONS GENERALES 1-22

CHAPITRE 2 - APPAREILLAGES ET MODES OPERATOIRES

1 - PRESENTATION GENERALE DES METHODES DE MESURE DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE EN COUCHE FLUIDISEE 2-1

1-1 - Méthode électrochimique 2-1

1-2 - Méthode utilisant la dissolution d'une charge de particules 2-2

2 - PRESENTATION DES SYSTEMES EXPERIMENTAUX UTILISES 2-5

2-1 - Technique électrochimique 2-5

2-2 - Technique par dissolution 2-6

.../...

3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 2-7

3-1 - Mesure des concentrations 2-7

3-1-1 - Mesure de la concentration en hexacyanoferrate III de potassium 2-7

3-1-2 - Mesure de la concentration en acide benzoïque 2-8

3-1-3 - Mesure de la concentration en benzoate de sodium 2-10

3-2 - Mesure du diamètre des particules 2-11

3-3 - Mesure des débits 2-12

4 - APPAREILLAGE 2-12

4-1 - Installations de fluidisation 2-12

4-2 - Equipements annexes 2-15

4-2-1 - Sondes de mesure 2-15

4-2-2 - Circuit électrique 2-16

4-2-3 - Circuit de mesures conductimétriques 2-16

5 - PROPRIETES PHYSIQUES DES SYSTEMES ETUDIES 2-16

5-1 - Propriétés des solutions d'hexacyanoferrate III de potassium 2-16

5-2 - Propriétés physiques des solutions d'acide benzoïque 2-17

5-3 - Masse volumique des solides 2-17

6 - CONCLUSIONS 2-18

CHAPITRE III - PROPRIETES DU TRANSFERT DE MATIERE LORS DE L'EXTRACTION EN L'ABSENCE DE REACTION CHIMIQUE

1 - POSITION DU PROBLEME 3-2

2 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LE CAS DE PARTICULES PARTIELLEMENT ACTIVES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE 3-4

2-1 - Etude expérimentale 3-4

2-1-1 - Sondes utilisées 3-4

2-1-2 - Domaine de variables opératoires exploré et incertitude des déterminations expérimentales 3-5

.../...

2-2 - Résultats et commentaires 3-6
2-2-1 - Influence de la vitesse du liquide ... 3-6
2-2-2 - Influence de la température 3-7
2-2-3 - Influence de la forme et de la distribution des aires actives et inactives 3-7
2-2-4 - Corrélation globale 3-9
2-2-5 - Présentation en termes de flux de matière 3-10
2-3 - Conclusions 3-11
2 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE AU COURS DE L'EXTRACTION 3-12
3-1 - Mode opératoire et test de la méthode expérimentale 3-12
3-1-1 - Mode opératoire 3-12
3-1-2 - Test de la méthode expérimentale 3-16
3-2 - Etude expérimentale et résultats 3-17
3-2-1 - Etude expérimentale 3-17
3-2-2 - Résultats expérimentaux 3-18
3-3 - Analyse et interprétation des résultats 3-20
3-3-1 - Influence de la vitesse du fluide 3-20
3-3-2 - Influence du diamètre des particules .. 3-20
3-3-3 - Influence de la fraction massique du soluté à l'instant initial de l'extraction 3-21
3-3-4 - Proposition d'interprétation qualitative des évolutions temporelles du coefficient de transfert de matière 3-22
3-4 - Conclusions 3-24
4 - CONCLUSIONS GENERALES 3-25

CHAPITRE IV - PROPRIETES DU TRANSFERT DE MATIERE LORS DE L'EXTRACTION EN PRESENCE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1 - DISSOLUTION AVEC REACTION CHIMIQUE : PARTICULES TOTALEMENT ACTIVES 4-2
1-1 - Etude expérimentale 4-3
1-1-1 - Mode opératoire 4-3
1-1-2 - Domaine de variables opératoires exploré 4-4
1-1-3 - Précision des déterminations expérimentales 4-5

.../...

1-2 - Résultats expérimentaux 4-6

1-2-1 - Influence de la vitesse de circulation du liquide 4-6

1-2-2 - Influence du diamètre des particules .. 4-6

1-2-3 - Influence de la concentration en soude ou influence de la réaction chimique ... 4-7

1-3 - Discussion des résultats 4-8

1-4 - Conclusions 4-11

2 - DISSOLUTION AVEC REACTION CHIMIQUE : PARTICULES PARTIELLEMENT ACTIVES 4-11

2-1 - Etude expérimentale 4-12

2-1-1 - Mode opératoire 4-12

2-1-2 - Domaine des variables opératoires exploré 4-12

2-1-3 - Incertitude des déterminations expérimentales 4-13

2-2 - Résultats expérimentaux 4-13

2-3 - Discussion des résultats 4-14

2-4 - Conclusions 4-16

3 - CONCLUSIONS 4-17

CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

INTRODUCTION

L'extraction solide-liquide est une opération qui présente une grande importance pratique et qui intéresse des secteurs industriels tels que l'hydrométallurgie, l'agrochimie, la pharmacie, etc .... . Les procédés qui sont utilisés pour mettre en contact le solide et le liquide peuvent être rudimentaires, mais peu coûteux, comme la percolation qui consiste à arroser le solide disposé en tas avec le liquide d'attaque, ou bien plus élaborés, mais alors plus onéreux, comme l'agitation mécanique en cuves. A notre connaissance la fluidisation du solide par le liquide n'est pratiquement pas utilisée pour effectuer ce type de traitement.

Or, nous pensons que les propriétés de la fluidisation et en particulier les facilités de manutention du solide qui lui sont inhérentes peuvent se révéler attractives en particulier pour organiser des extractions avec une circulation continue du solide. Nous avons donc voulu, en exploitant l'expérience acquise depuis plusieurs années à l'Institut du Génie Chimique dans le domaine de la fluidisation par les liquides, réaliser une première analyse des problèmes correspondant à la réalisation d'une extraction liquide-solide en milieu fluidisé.

Dans la pratique industrielle, les solides que l'on doit traiter peuvent présenter des propriétés extrêmement diverses. Ils peuvent tout d'abord être poreux ou non. Ensuite, la concentration et la distribution du ou des constituants valorisables dans la phase solide sont susceptibles de varier énormément.

Traditionnellement, devant chaque nouveau problème, une série de tests préalables est entreprise au laboratoire afin d'optimiser les conditions de mise en contact du liquide avec le solide.

Comme le note RICKLES[1], le développement des connaissances sur le transfert de matière devrait conduire à la mise en évidence de relations de corrélation entre les variables du problème qui permettraient de réduire l'importance de l'étude expérimentale qui précède toute application industrielle d'extraction liquide-solide.

C'est dans cet esprit que nous avons abordé cette étude.

Nous avons choisi, tout d'abord, d'opérer avec des particules solides fabriquées au laboratoire de telle sorte que, pour cette première analyse, les caractéristiques géométriques et la composition chimique soient aussi connues que possible.

Nous avons utilisé des particules de forme sphérique, préparées par compression d'un mélange homogène de poudres de mêmes granulométries, comportant un constituant faiblement soluble et un constituant non soluble dans le liquide. A l'instant initial de l'extraction, des affleurements de produit soluble sont présents à la surface des particules.

Le solide n'est pas poreux au départ de façon à éliminer les problèmes de diffusion interne qui seraient alors intervenus ; nous pourrons ainsi analyser dans les meilleures conditions l'influence des caractéristiques liées à la fluidisation.

Enfin nous avons voulu commencer ce travail par l'analyse de phénomènes d'extraction par dissolution, sans réaction chimique. Il s'agit là d'un type d'extraction que l'on rencontre peu dans la pratique mais son étude nous a permis d'acquérir les données cinétiques de base qui nous ont permis ensuite d'aborder dans de bonnes conditions l'étude du cas plus intéressant en pratique, d'extraction par dissolution avec réaction chimique.

Notre mémoire comporte quatre parties :

- Une analyse bibliographique qui présente une synthèse des travaux antérieurs sur les domaines particuliers utiles à notre étude (Chapitre 1).

- La présentation des techniques expérimentales mises en oeuvre au cours de ce travail (Chapitre 2).

- L'étude des propriétés du transfert de matière dans la phase liquide lors de l'extraction en l'absence de réaction chimique (Chapitre 3).

- Enfin, l'étude des propriétés de ce transfert de matière en présence d'une réaction chimique infiniment rapide (Chapitre 4).

o

o o

- CHAPITRE 1 -

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

— 0 —

1 - DEFINITION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE

2 - ANALYSES THEORIQUES

3 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ANTERIEURS

4 - RELAXATION DE DIFFUSION

5 - CONCLUSIONS GENERALES

A notre connaissance aucune analyse n'a été consacrée au phénomène de transfert de matière en couche fluidisée entre des particules comportant une fraction inactive et un liquide ; ainsi ne pouvons-nous présenter aucun résultat correspondant exactement au thème de notre travail.

Nous avons cependant trouvé dans des études antérieures un grand nombre de renseignements intéressants pour notre travail, relatifs par exemple au transfert de matière en général, puis dans le cas des couches fluidisées constituées de particules entièrement actives, relatifs ensuite au transfert de matière avec réaction chimique et enfin au phénomène de relaxation.

Nous présentons brièvement toutes ces informations dans la suite de ce chapitre.

1 - DEFINITION DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE.-

Un coefficient de transfert peut être défini soit en unités molaires[2] soit en unités massiques[3]. L'expression en unités massiques a été retenue car la masse totale d'un système se conserve, même en présence d'une réaction chimique, ce qui n'est pas toujours le cas du nombre total de moles.

La définition du coefficient de transfert de matière (k), en adoptant la forme préconisée par BIRD et coll.[2], s'écrit :

$$N_{Ai} = W_{Ai} (N_{Ai} + N_{Bi} + \ldots) + k (C_{Ai} - C_{Ao}) \qquad (I-1)$$

où : N_{Ai} est le flux massique qui traverse l'interface solide-liquide

W_{Ai} est la fraction massique du soluté A à l'interface

C_{Ai} et C_{Ao} sont les concentrations massiques du soluté A à l'interface et au coeur du liquide

Dans le cas de la dissolution d'un solide dans un liquide, un seul flux est non nul à l'interface et l'équation (I-1) devient :

$$N_{Ai} = W_{Ai}\ N_{Ai} + k\ (C_{Ai} - C_{Ao}) \qquad (I-2)$$

dans laquelle le terme $W_{Ai}\ N_{Ai}$ représente la contribution du mouvement d'ensemble du fluide et le terme $k\ (C_{Ai} - C_{Ao})$ la contribution du transfert diffusionnel.

Après réarrangement, l'équation (I-2) devient :

$$N_{Ai} = \frac{k}{1 - W_{Ai}}\ (C_{Ai} - C_{Ao}) \qquad (I-3)$$

Cette expression se simplifie lors d'un transfert en solution diluée car le terme W_{Ai} est petit devant 1 et peut être négligé.

Dans ce cas, la définition du coefficient de transfert devient :

$$N_{Ai} = k\ (C_{Ai} - C_{Ao}) \qquad (I-4)$$

ou au niveau d'un élément d'aire dA

$$dm = k \cdot dA \cdot (C_{Ai} - C_{Ao}) \qquad (I-5)$$

dans laquelle dm est le débit de matière.

Dans le cas de la dissolution d'un solide dans un liquide en l'absence de réaction chimique, on admet que, au niveau de l'interface liquide-solide, le soluté A passe instantanément en solution où sa concentration est égale à la concentration d'équilibre ou concentration à saturation ($C_{Ai} = C_{AS}$) et qu'il diffuse ensuite de cette interface jusqu'au coeur du liquide.

Lorsque cette dissolution est accompagnée d'une réaction chimique homogène, infiniment rapide (par exemple du type acide-base), le schéma généralement admis

est présenté sur la figure I-1. La réaction a lieu dans une zone située près de l'interface liquide-solide, appelée zone de réaction et dont l'épaisseur est négligeable. Au niveau de l'interface, le soluté A passe en solution et diffuse de cette interface jusqu'à la zone de réaction. Simultanément, le soluté B diffuse du coeur du liquide vers la zone de réaction. Au niveau de cette zone, les solutés se combinent en proportions stoechiométriques suivant la réaction :

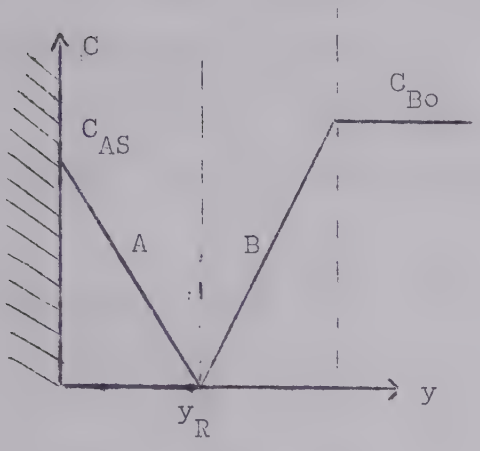


Fig. I-1

$$A + B \longrightarrow P$$

En conséquence, au niveau de cette zone, les concentrations en réactants A et B sont nulles.

Ainsi, lorsque les conditions hydrodynamiques régnant au voisinage de la surface d'échange sont identiques, le coefficient de transfert en présence d'une réaction chimique (k*) sera plus élevé que celui obtenu en l'absence de réaction (k). On a coutume de les comparer en définissant un facteur de réaction par l'expression :

$$F_R = \frac{k^*}{k} \qquad (I\text{-}6)$$

Les coefficients k* et k et donc F_R sont fonction d'une part des propriétés physiques du solvant et des espèces diffusantes, d'autre part des conditions hydrodynamiques qui règnent au voisinage de la surface d'échange.

La recherche des grandeurs physiques à prendre en considération et l'analyse de leur mode d'intervention constituent l'objectif essentiel des analyses théoriques qui vont être développées maintenant.

2 - ANALYSES THEORIQUES.-

L'analyse théorique du problème doit s'effectuer en deux temps :

- il convient de résoudre dans un premier temps le problème hydrodynamique en déterminant en particulier le profil de vitesse au voisinage de l'interface ;

- dans un deuxième temps, il faut tenir compte du phénomène de transfert de matière.

Le traitement du problème hydrodynamique soulève à lui seul d'importantes difficultés et la résolution analytique rigoureuse des équations de NAVIER-STOKES n'est possible que dans certains cas[4]. A titre d'exemple, rappelons le cas de l'écoulement rampant autour d'une sphère pour lequel les forces d'inertie du fluide peuvent être négligées devant celles de viscosité.

Dans beaucoup d'autres cas, le problème est trop complexe pour qu'il puisse être soumis à un traitement rigoureux. Divers modèles simplifiés ont donc été proposés, reposant sur une description schématique des phénomènes. Ces modèles, qui vont être présentés successivement, permettent d'obtenir des solutions approchées pour le coefficient de transfert de matière et le facteur de réaction.

2-1 - MODELE DU FILM STAGNANT.-

Ce modèle suppose l'existence, près de l'interface solide-liquide, d'un film stagnant d'épaisseur δ au travers duquel le transfert de matière s'effectue par simple diffusion. Le flux de matière du soluté A qui traverse l'interface (N_{Ai}) s'écrit :

$$N_{Ai} = - D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial y}\right)_{y=0} \qquad (I-7)$$

En considérant une évolution linéaire de la concentration entre l'interface (C_{AS}) et le coeur du liquide (C_{Ao}), le gradient de concentration s'écrit :

$$-\left(\frac{\partial C_A}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{C_{AS} - C_{Ao}}{\delta} \qquad \text{(I-8)}$$

En adoptant la définition du coefficient de transfert de matière (équation I-4), il vient :

$$k = \frac{D_A}{\delta} \qquad \text{(I-9)}$$

L'épaisseur du film stagnant ne dépend que des conditions hydrodynamiques.

En présence d'une réaction chimique, HATTA[5] situe la zone de réaction à l'intérieur du film stagnant à une distance fixe y_R de l'interface, déterminant deux régions comme le montre la figure (I-1).

Au niveau de la zone de réaction, les flux sont égaux, donc :

$$\frac{1}{z}\,\frac{D_B}{(\delta - y_R)} \cdot C_{Bo} = \frac{D_A}{y_R} \cdot C_{AS} \qquad \text{(I-10)}$$

d'où l'on tire :

$$y_R = \delta\left(\frac{D_A\, C_{AS}\, z}{z\, D_A\, C_{AS} + D_B\, C_{Bo}}\right) \qquad \text{(I-11)}$$

En accord avec l'équation (I-9), le coefficient de transfert de matière en présence d'une réaction chimique (k*) s'écrit :

$$k^* = \frac{D_A}{y_R} \qquad \text{(I-12)}$$

A partir de sa relation de définition (I-6), le facteur de réaction est déduit facilement des relations (I-9), (I-11) et (I-12)

$$F_R = 1 + \frac{1}{z} \frac{D_B}{D_A} \frac{C_{Bo}}{C_{AS}} \qquad \text{(I-13)}$$

2 - MODELES DE LA PENETRATION ET DU RENOUVELLEMENT DE SURFACE.-

Modèle de pénétration

Proposé par HIGBIE[6] en 1935, ce modèle suppose que le fluide reste immobile au contact de la surface d'échange pendant un certain temps t*. Le fluide est ensuite renouvelé de façon instantanée, puis demeure à nouveau immobile pendant t*. Durant le temps de séjour du fluide au contact de la surface se produit un phénomène de diffusion en régime transitoire vers un milieu semi-infini, régi par l'équation

$$D_A = \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \qquad \text{(I-14)}$$

Les conditions aux limites associées à cette équation sont :

$t = 0$	$C_A = C_{Ao}$	l'élément est à la concentration du coeur du liquide	(I-15)
$y = 0$	$C_A = C_{AS}$	la concentration à l'interface est égale à la concentration à saturation	
$y \to \infty$	$C_A = C_{Ao}$	à l'infini, la concentration ne varie pas	

L'intégration de l'équation (I-14) avec les conditions aux limites (I-15) permet d'atteindre le flux de matière instantané :

$$N_{Ai} = (C_{AS} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} \qquad \text{(I-16)}$$

Le flux de matière $(\overline{N_{Ai}})$ correspondant au temps de séjour t* est donné par :

$$\overline{N_{Ai}} = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} N_{Ai} \cdot dt = 2 (C_{AS} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi\, t^*}} \qquad \text{(I-17)}$$

En adoptant la définition préconisée pour k (équation I-4), il vient :

$$k = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi\, t^*}} \qquad \text{(I-18)}$$

En présence d'une réaction chimique, SHERWOOD et PIGFORD[7], puis DANCKWERTS[8] situent la zone de réaction dans l'élément de liquide, à une distance $y_R(t)$ de l'interface liquide-solide ; la zone de réaction se déplace pendant la durée de vie de l'élément. La diffusion des solutés A et B est régie par les équations :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} \quad 0 < y \leqslant y_R(t)$$ diffusion du soluté A de l'interface vers la zone de réaction (I-19)

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial y^2} \quad y_R(t) \leqslant y < \infty$$ diffusion du soluté B du coeur du liquide vers la zone de réaction (I-20)

Les conditions aux limites associées à ces équations sont :

$t = 0 \quad C_B = C_{Bo}$ la concentration initiale de l'élément de fluide est égale à la concentration au coeur du liquide

$y = 0 \quad C_A = C_{AS}$ la concentration en soluté A à l'interface est égale à la concentration à saturation

$y = y_R(t) \quad C_A = 0 \quad C_B = 0$

$+ D_A \frac{\partial C_A}{\partial y} = - D_B \frac{\partial C_B}{\partial y}$ } réaction stoechiométrique et infiniment rapide au niveau de la zone de réaction

(I-21)

$y \to \infty \quad C_B = C_{Bo} \quad C_A = 0$ concentration à l'extérieur de l'élément de liquide égale à la concentration au coeur du liquide

Ce développement mathématique conduit à un facteur de réaction de la forme :

$$F_R = \frac{1}{\operatorname{erf}\sqrt{\frac{\alpha}{D_A}}} \qquad \text{(I-22)}$$

dans laquelle α est une fonction implicite des concentrations et des coefficients de diffusion donnée par :

$$1 - \operatorname{erf}\sqrt{\frac{\alpha}{D_B}} = \frac{C_{Bo}}{C_{AS}}\sqrt{\frac{D_B}{D_A}}\ \operatorname{erf}\sqrt{\frac{\alpha}{A}}\ \exp\left[\frac{\alpha}{D_A} - \frac{\alpha}{D_B}\right] \qquad \text{(I-23)}$$

On peut simplifier l'équation (I-23) en adoptant l'hypothèse C_{Bo}/C_{AS} grand devant 1 introduite en particulier par KENNEDY et DANCKWERTS[9].

Dans ce cas on obtient :

$$F_R = \left(1 + \frac{1}{z}\cdot\frac{D_B}{D_A}\ \frac{C_{Bo}}{C_{AS}}\right)\sqrt{\frac{D_A}{D_B}} \qquad \text{(I-24)}$$

Modèle de renouvellement de surface

Le modèle de renouvellement de surface proposé par DANCKWERTS[8] ne suppose plus comme HIGBIE un temps de séjour constant du fluide au niveau de la surface d'échange, mais un temps de séjour variable et distribué suivant une fonction Ψ (t). Le flux moyen de matière $\overline{N_{Ai}}$ est alors donné par l'expression :

$$\overline{N_{Ai}} = \int_0^{\infty} (C_{AS} - C_{Ao})\sqrt{\frac{D_A}{\Pi \cdot t}}\ \Psi(t)\ dt \qquad \text{(I-25)}$$

La fonction de distribution $\Psi(t)$ satisfait à la condition :

$$\int_0^\infty \Psi(t)\, dt = 1 \qquad \text{(I-26)}$$

L'équation (I-25) ne peut être intégrée qu'en adoptant une valeur convenable pour la fonction de distribution. DANCKWERTS[8] propose une forme exponentielle :

$$\Psi(t) = s \exp(-st) \qquad \text{(I-27)}$$

dans laquelle s est la fréquence de renouvellement de surface.

L'intégration de l'équation (I-25) devient possible et donne :

$$\overline{N_{Ai}} = \sqrt{D_A \cdot s}\,(C_{AS} - C_{Ao}) \qquad \text{(I-28)}$$

soit :

$$k = \sqrt{D_A \cdot s} \qquad \text{(I-29)}$$

Partant de ce modèle, DANCKWERTS[8] étudie l'influence d'une réaction chimique infiniment rapide. Il établit, pour le facteur de réaction une expression identique à l'équation (I-24).

2-3 - THEORIE DE LA COUCHE LIMITE.-

Cette théorie permet de résoudre le problème hydrodynamique puis celui du transfert de matière. Elle repose sur l'observation de PRANDTL qui a constaté que l'écoulement autour d'un obstacle solide pouvait être séparé en deux parties : une zone loin de la paroi solide dans laquelle on peut négliger la viscosité et une zone au voisinage de la paroi dans laquelle les effets visqueux sont importants,

appelée couche limite. Pour des écoulements suffisamment rapides, la couche limite présente une épaisseur très mince, ce qui permet de négliger certains termes dans les équations fondamentales et d'aboutir à des traitements mathématiques plus simples.

De manière analogue à ce qui vient d'être présenté pour le transfert de quantité de mouvement, on peut distinguer au voisinage de la paroi une zone de faible épaisseur à la traversée de laquelle est rassemblé l'essentiel des variations de concentration. On définit ainsi, à côté de la couche limite hydrodynamique une couche limite de matière d'épaisseur plus faible.

Dans ces couches, on fait l'hypothèse que les variations des diverses grandeurs (vitesse et concentration) sont beaucoup plus importantes dans la direction perpendiculaire à la surface que parallèlement à celle-ci. Ainsi, pour un écoulement bidirectionnel, on obtient le système simplifié d'équations aux dérivées partielles suivant :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 && \text{Equation de continuité} \\ &v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} && \text{Equation de mouvement} \\ &v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} && \text{Equation de continuité pour le soluté A} \end{aligned}\right\} \quad (I\text{-}30)$$

avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left.\begin{aligned} &y = 0 \quad v_x = v_y = 0 \quad C_A = C_{Ai} \\ &y = \infty \quad v_x = v_\infty \quad C_A = C_{Ao} \end{aligned}\right\} \quad (I\text{-}31)$$

Bien que les équations de la couche limite soient plus simples que les équations complètes de NAVIER STOKES, leur traitement n'est cependant généralement pas facile.

On connaît cependant que l'on peut obtenir un nombre assez important de solutions par voie analytique dans les cas simples ou bien par voie numérique pour des géométries plus complexes.

On trouve par exemple les résultats correspondant à l'écoulement et au transfert de matière autour d'une sphère isolée dans la littérature[11].

En présence d'une réaction chimique infiniment rapide, FRIEDLANDER et LITT[12] situent la zone de réaction à l'intérieur de la couche limite en écoulement laminaire. Dans le cas d'une plaque plane, ils écrivent les équations de continuité pour chaque soluté et l'équation traduisant l'égalité des flux au niveau de la zone de réaction. La résolution analytique conduit à un facteur de réaction de la forme :

$$F_R = \left(1+\frac{1}{z}\frac{D_B}{D_A}\frac{C_{Bo}}{C_{AS}}\right)\left(\frac{D_A}{D_B}\right)^{1/3} \quad \text{pour } F_R \geqslant 1,7 \qquad \text{(I-32)}$$

ACRIVOS[13] a étendu les résultats de FRIEDLANDER et LITT[12] au cas d'un solide de géométrie quelconque en adoptant une solution approchée des équations de la couche limite.

L'expression du facteur de réaction qui en découle est de la forme :

$$F_R = f\,(\alpha', \lambda) \qquad \text{(I-33)}$$

avec :

$$\alpha' = \frac{Sc_B}{Sc_A} = \frac{A}{B} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{Sc_A}{Sc_B}\frac{C_{Bo}}{C_{AS}} = \frac{B}{A}\frac{C_{Bo}}{C_{AS}}$$

Pour deux cas limites intéressants, les expressions du facteur de réaction deviennent :

- $\alpha' = 1$, c'est-à-dire $Sc_A = Sc_B$

$$f\,(\alpha', \lambda) = 1 + \lambda \qquad \text{(I-34)}$$

- $\lambda \longrightarrow \infty$ c'est-à-dire lorsque la vitesse de transfert du soluté A est entièrement contrôlée par la vitesse de transfert du soluté B

$$f(\alpha', \lambda) \longrightarrow \lambda \alpha'^{1/3}$$

soit :

$$F_R \# \left(\frac{1}{z}\left(\frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{C_{Bo}}{C_{AS}}\right)\left(\frac{D_A}{D_B}\right)^{1/3} \qquad \text{(I-35)}$$

2-4 - COMMENTAIRES SUR LES MODELES.-

Quel que soit le modèle utilisé, lors de la mise en équation du problème, de nombreuses hypothèses simplificatrices sont effectuées.

L'introduction de paramètres tels que l'épaisseur du film stagnant, le temps de pénétration ou la fréquence de renouvellement de surface, non calculables directement, rend difficile la prévision des quantités transférées.

De plus ces modèles ne prennent pas en considération l'influence du transfert de matière sur les profils de vitesse et de concentration. Ils ne sont donc applicables qu'au cas d'un transfert à faible flux pour lequel cette influence est négligeable.

Enfin, en présence d'une réaction chimique infiniment rapide, ces modèles ne prennent pas en considération l'influence du produit de la réaction. Or KING et BRODIE[14], puis MARANGOZIS et JOHNSON[15] ont montré expérimentalement que la présence du produit intervenait sur la diffusivité et la viscosité des solutions ainsi que sur la solubilité du soluté A.

SHERWOOD et WEI[16] ont donc proposé une modification du modèle du film stagnant qui prend en compte l'effet des ions en présence dans le milieu. MARANGOZIS et JOHNSON[15] suggèrent de garder les résultats du modèle de la couche limite mais en utilisant des valeurs corrigées de la solubilité et de la diffusivité des solutés. Ce dernier commentaire s'applique principalement dans le cas où le produit de la réaction s'accumule dans le liquide.

Cette revue des modèles rencontrés dans la bibliographie serait incomplète si l'on ne signalait pas les deux travaux suivants :

- Ceux de SHERWOOD et RYAN[17] qui ont proposé une expression pour le facteur de réaction dans le cas d'une dissolution en présence d'une réaction chimique au niveau des parois internes d'un tube. Cette expression prend une forme identique à celle déterminée à partir du modèle de la couche limite.

- Ceux de LIGHTFOOT[18] qui, partant de la constatation que les valeurs du facteur de réaction calculées à partir des modèles sont voisines, propose une formulation approximative intermédiaire entre celles données par l'application des divers modèles, de la forme :

$$F_R = f\ (\alpha', \lambda, Sh_B/Sh_A) \qquad (I-36)$$

dans laquelle Sh_B et Sh_A sont les valeurs des nombres de SHERWOOD obtenus dans le cas de la dissolution en l'absence de réaction chimique des solutés B et A.

La valeur intermédiaire est :

$$F_R = 1 + \lambda\ (Sh_B / Sh_A) \qquad (1-37)$$

avec les deux cas limites :

- faible influence du soluté B $\qquad F_R = 1 + \alpha' \lambda \qquad (I-38)$

- forte influence du soluté B $\qquad F_R = (1 + \lambda)(Sh_B / Sh_A) \qquad (I-39)$

L'utilisation de la formulation (I-37) entraîne une erreur maximum de 10 % par rapport aux valeurs calculées par les modèles rigoureux.

2-5 - CONCLUSIONS.-

Nous venons de faire une revue rapide des diverses approches théoriques permettant de traiter du phénomène de transfert de matière. Les modèles que nous avons décrits ont permis, malgré leurs défauts et limitations, de faire de nombreux progrès pour des systèmes intéressant le génie chimique.

Il faut cependant réaliser que les systèmes fluidisés que nous allons étudier dans la suite présentent une structure hydrodynamique complexe qui rend difficile la mise au point de modèles convenables. Nous signalerons cependant que NELSON et GALLOWAY[19], puis ROWE[20] ont proposé récemment une adaptation du modèle de renouvellement de surface de DANCKWERTS[8] au cas d'une couche fixe puis fluidisée. RIBA[21] a proposé très récemment une technique expérimentale permettant d'évaluer un des paramètres de ce modèle, la fréquence de renouvellement de surface ; les vérifications sont satisfaisantes, mais limitées au cas de particules sphériques entièrement actives.

En raison de la plus grande complexité du phénomène d'extraction liquide-solide que nous allons étudier et des difficultés de mise en oeuvre de la technique de RIBA[21], nous avons jugé inutilisable cette approche théorique. Nous avons retenu une technique d'étude expérimentale et nous allons maintenant présenter divers éléments qui nous seront utiles.

3 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ANTERIEURS.-

3-1 - TRANSFERT DE MATIERE EN L'ABSENCE DE REACTION CHIMIQUE EN COUCHE FLUIDISEE.-

Des études critiques détaillées des principaux résultats relatifs au transfert de matière à faible flux en couche fluidisée ont été effectuées récemment par TOURNIE[22] puis par RIBA[21]. Elles montrent la diversité des types de corrélations proposées et les divergences parfois assez nettes entre les résultats obtenus par les auteurs correspondants.

Sans reprendre la discussion de ces désaccords, nous nous limiterons ici à rappeler les résultats récents de TOURNIE[22] et RIBA[21] obtenus dans le cas d'un transfert de matière à faible flux, à l'aide de deux techniques expérimentales différentes ; ces résultats sont résumés dans le tableau I-1.

TOURNIE[22] a utilisé la dissolution dans l'eau d'une charge de particules sphériques, toutes de même diamètre , fabriquées par compression de poudre d'acide benzoïque. Le coefficient de transfert de matière déterminé par cette technique constitue une valeur moyenne dans le temps et dans l'espace.

RIBA[21], quant à lui, a mis en oeuvre une technique électrochimique utilisant une réaction de réduction d'ions présents dans le liquide au niveau d'une électrode métallique sphérique fixe, plongée dans une couche fluidisée de particules sphériques de diamètre égal à celui de la sonde. La cinétique de la réaction électrochimique dans des conditions convenables de composition du liquide et de différence de potentiel n'est limitée que par le transfert des ions du coeur du liquide vers la surface de l'électrode et la mesure du courant débité permet de déterminer le coefficient de transfert de matière. La technique autorise la mesure de valeurs instantanées.

TOURNIE[22] puis RIBA[21] ont choisi de représenter leurs résultats sous la forme de corrélations entre les nombres adimensionnels de SHERWOOD, de REYNOLDS, de GALILEE, de SCHMIDT et de masse volumique.

TOURNIE[22] et RIBA[21] montrent que la vitesse du fluide (u) et le diamètre des particules (dp), dans les domaines de variations étudiés, n'ont que peu d'influence sur le coefficient de transfert de matière. La conséquence directe est donc la faible influence du nombre de REYNOLDS. Ainsi, dans un premier temps, il est possible d'établir des corrélations simplifiées ne faisant plus intervenir le nombre de REYNOLDS. Dans un deuxième temps, comme le propose RIBA[21], une nouvelle analyse sans les variables u et dp permet d'atteindre une autre relation simplifiée dans laquelle n'apparaissent que les propriétés physiques du liquide et du solide. Cette relation met en lumière un résultat remarquable et tout à fait caractéristique de l'état fluidisé : le transfert de matière ne dépend que des propriétés physiques du système considéré. Les différences numériques entre les relations de TOURNIE[22] et de RIBA[10] peuvent être imputées aux différences entre les techniques expérimentales.

TABLEAU I-1

Auteurs	10^{+3}.Dc (m)	10^{+3}.dp (m)	Sc	Re	Mv	ε	Corrélations (I-40 à I-47)
TOURNIE[22]	24 et 50	0,9 à 4,2	305 à 1595	2 à 1316	0,27 à 1,14	0,54 à 0,95	$\varepsilon < 0,85$ $Sh = 0,250\ Re^{0,023}\ Ga^{0,306}\ Mv^{0,282}\ Sc^{0,410}$
							$\varepsilon > 0,85$ $Sh = 0,304\ Re^{-0,057}\ Ga^{0,332}\ Mv^{0,297}\ Sc^{0,404}$
							$\forall \varepsilon$ $Sh = 0,253\ Re^{0,004}\ Ga^{0,319}\ Mv^{0,299}\ Sc^{0,400}$
							$Sh = 0,245\ Ga^{0,323}\ Mv^{0,300}\ Sc^{0,400}$
RIBA[21]	94	5 à 10	550 à 7710	50 à 3000	0,1 à 1,5	0,45 à 0,95	$Sh = 0,272\ Re^{-0,07}\ Ga^{0,36}\ Mv^{0,37}\ Sc^{0,33}$
							$Sh = 0,267\ Ga^{0,33}\ Sc^{0,34}\ Mv^{0,37}$
							$k = 0,567 \left(\frac{\mu}{\rho_L}\right)^{0,33}\ Sc^{-0,66}\ Mv^{0,37}$; k, μ et ρ_L en unités S.I.
							$k = 1,25\ 10^{-3}\ Sc^{-0,45}\ Mv^{0,37}$ Relation valable uniquement pour le système liquide-solide utilisé par l'auteur (k en m/s)

Signalons enfin que, très récemment et en utilisant la technique de dissolution, CHHUN[23] a étendu la relation de TOURNIE[22] au cas des transferts de matière à flux élevé en introduisant un facteur correctif qui prend en considération les phénomènes nouveaux qui apparaissent :

- distorsion des profils de vitesse et de concentration
- retrait rapide de l'interface liquide-solide
- variations des propriétés physiques avec la composition

3-2 - TRANSFERT DE MATIERE EN PRESENCE D'UNE REACTION CHIMIQUE.-

Rappelons que les résultats expérimentaux qui vont être rapportés n'ont pas été obtenus pour une couche fluidisée mais dans le cas d'autres systèmes solide-liquide ; ils sont relatifs au cas d'une réaction chimique infiniment rapide.

Un résumé des résultats expérimentaux antérieurs est présenté dans le tableau I-2. Hormis SHERWOOD et WEI[16], les auteurs ont étudié la dissolution d'acides organiques faiblement solubles tels que les acides benzoïque, cinnamique et salicylique, dans des solutions de soude et de potasse. SHERWOOD et WEI[16], quant à eux, utilisent la réaction entre une base en solution placée dans un des compartiments d'une cellule à diffusion et une solution d'acide acétique placée dans l'autre compartiment. Les deux solutions sont séparées par un diaphragme poreux.

La forme du solide et les conditions hydrodynamiques sont diverses :

- cylindre en rotation dans la solution basique (KING et BRODIE[14] et SHERWOOD et RYAN[17])

- ensemble de particules placées en suspension dans une cuve agitée (HIXSON et BAUM[24]) ou constituant une couche fixe (SADASIVAN et coll.[25])

- dépôt tapissant les parois intérieures de tubes (MEYERINK et FRIEDLANDER[26]) ou le fond d'une cuve agitée (MARANGOZIS et JOHNSON[15])

- plaque plane et cylindre isolé placés dans une section test à profil de vitesse uniforme (LITT et FRIEDLANDER[27]).

TABLEAU I-2

Auteurs	Solide	Liquide	Moyen de mise en contact	Domaine de variation de C_{BO}/C_{AS}	Modèle théorique utilisé	Observations
HIXSON et BAUM (24)	Particules Acide benzoïque	NaOH	Cuve mécaniquement agitée	0,06-0,95	Film stagnant	Résultats présentés sous la forme de l'influence de C_{Bo} sur l'épaisseur du film stagnant
KING et BRODIE (14)	Cylindre Acide benzoïque	NaOH KOH	Cylindre en rotation dans le liquide	0,09-0,55	Film stagnant	Vitesse de rotation comprise entre 1000 et 3600 t/mn Tableau donnant l'influence de la concentration en benzoate sur les diffusivités
SHERWOOD et WEI (16)	Solution d'acide acétique	NaOH	Cellule à diffusion	1,15 & 0,57	SHERWOOD et WEI (film stagnant modifié)	Ecart moyen, expérience avec modèle du film stagnant : 18 % et avec modèle du film stagnant modifié : 7,7 %
SHERWOOD et RYAN (17)	Cylindre Acide benzoïque	NaOH	Cylindre en rotation dans le liquide	0,10-7,60	Transfert de matière à la paroi d'un tube	Vitesse de rotation comprise entre 2 et 6000 t/mn $694 < Re' < 11680$
MEYERINK et FRIEDLANDER (26)	Acide benzoïque Acide cinnamique	NaOH	Intérieur d'un tube recouvert d'acide	0,07-7,10	Transfert de matière à la paroi d'un tube	$5000 < Re'' < 25000$
LITT et FRIEDLANDER (27)	Acide benzoïque Acide cinnamique	NaOH KOH	Plaque plane et cylindre dans section test	0,07- 7,53	Couche limite	Non influence de la géométrie du solide
MARANGOZIS et JOHNSON (15)	Acide benzoïque Acide salicylique	NaOH KOH	Solide placé au fond d'une cuve mécaniquement agitée	0,13- 1,38	Couche limite + ion effet	Influence de la présence de l'effet d'ion prise en considération Comparaison avec d'autres auteurs Non influence de la géométrie du solide
SADASIVAN et coll. (25)	Sphères d' acide benzoïque acide salicylique acide cinnamique	NaOH	Lit fixe	0,15-1,47	Couche limite	Accord avec la théorie à $\pm$ 12,24 %

Le domaine de variation du rapport C_{Bo}/C_{AS}, est compris entre 0,06 et 7,60.

Afin de comparer les divers résultats entre eux, nous avons représenté l'évolution du facteur de réaction en fonction du rapport C_{Bo}/C_{AS} sur la figure I-1. Hormis ceux de MARANGOZIS et JOHNSON[15], ainsi que ceux de SHERWOOD et RYAN[17], on constate que les résultats sont en bon accord. Ceci met en évidence que la forme des solides et les conditions hydrodynamiques régnant au voisinage des surfaces d'échange, n'ont qu'une influence secondaire sur le facteur de réaction. Par contre, comme le démontrent les résultats de MARANGOZIS et JOHNSON[15] et de SHERWOOD et RYAN[17], la présence du ou des produits de la réaction, influe sur le facteur de réaction. Ceci est important, en particulier lorsqu'il y a accumulation du produit de la réaction, comme par exemple dans le cas des cuves agitées.

Plusieurs courbes traduisant les résultats obtenus par application des modèles présentés précédemment au paragraphe 2 ont été tracées sur la figure I-1. Nous constatons que les résultats expérimentaux sont convenablement représentés par les expressions déduites des modèles de pénétration, renouvellement de surface et de la couche limite.

3-3 - CONCLUSIONS.-

Les études expérimentales relatives au transfert de matière en l'absence de réaction chimique entre des particules sphériques, toutes de même diamètre, et un liquide en couche fluidisée montrent que ce transfert est indépendant de la vitesse superficielle du fluide (u) et du diamètre des particules (dp). Des corrélations permettant le calcul du coefficient de transfert sont disponibles. S'il n'existe aucune information sur le transfert de matière accompagné d'une réaction chimique infiniment rapide en couche fluidisée, l'analyse des résultats expérimentaux antérieurs montre que le facteur de réaction est peu sensible à la géométrie du solide et à la situation hydrodynamique régnant au voisinage des surfaces d'échange. Ainsi, les résultats obtenus théoriquement dans le cas de

géométries et de situations hydrodynamiques simples fournissent-ils des évaluations en accord convenable avec les données expérimentales correspondant à des situations beaucoup plus complexes.

Enfin, nous retiendrons l'influence du produit de réaction sur certaines propriétés physiques, fait que ne pouvaient prédire les analyses théoriques, puisque celles-ci acceptent l'hypothèse que ces propriétés physiques sont constantes.

4 - RELAXATION DE DIFFUSION.-

Le phénomène de relaxation intervient lorsque la surface à partir de laquelle se développe un phénomène de transfert offre, dans la direction générale de l'écoulement, une succession de zones où il existe un gradient pariétal non nul de concentration (zone active) et de zones où ces mêmes gradients sont nuls (zone inactive). Si l'on imagine une surface d'échange alternativement active et inactive du point de vue électrochimique au niveau d'une zone active, la réaction électrochimique transforme l'espèce diffusante en une autre espèce avec une très grande vitesse, la concentration à l'interface est nulle. Il se développe ainsi, à partir du bord d'attaque de la surface active, une couche limite de diffusion dont l'épaisseur augmente au fur et à mesure qu'on se déplace le long de la surface ; simultanément la vitesse de transfert diminue progressivement. Au delà du bord de fuite de la surface active, dès que la surface devient inactive, la réaction électrochimique ne se produit plus et il n'y a plus consommation des ions de l'espèce diffusante. Par contre, ce phénomène de transfert, du coeur du liquide vers la surface se poursuit provoquant une augmentation progressive de la concentration en ion diffusant au sein de la couche limite jusqu'à l'interface. A la limite, si la zone inactive est d'assez grande extension, on peut espérer revenir à l'état initial avec une concentration parfaitement homogène. Dans tous les cas, ce phénomène de relaxation qui se produit devant une partie inactive, en augmentant la concentration en ion au voisinage de l'électrode, permet d'obtenir un coefficient de transfert plus élevé au bord d'attaque d'une zone active qu'il n'était au bord de fuite de la zone active précédente.

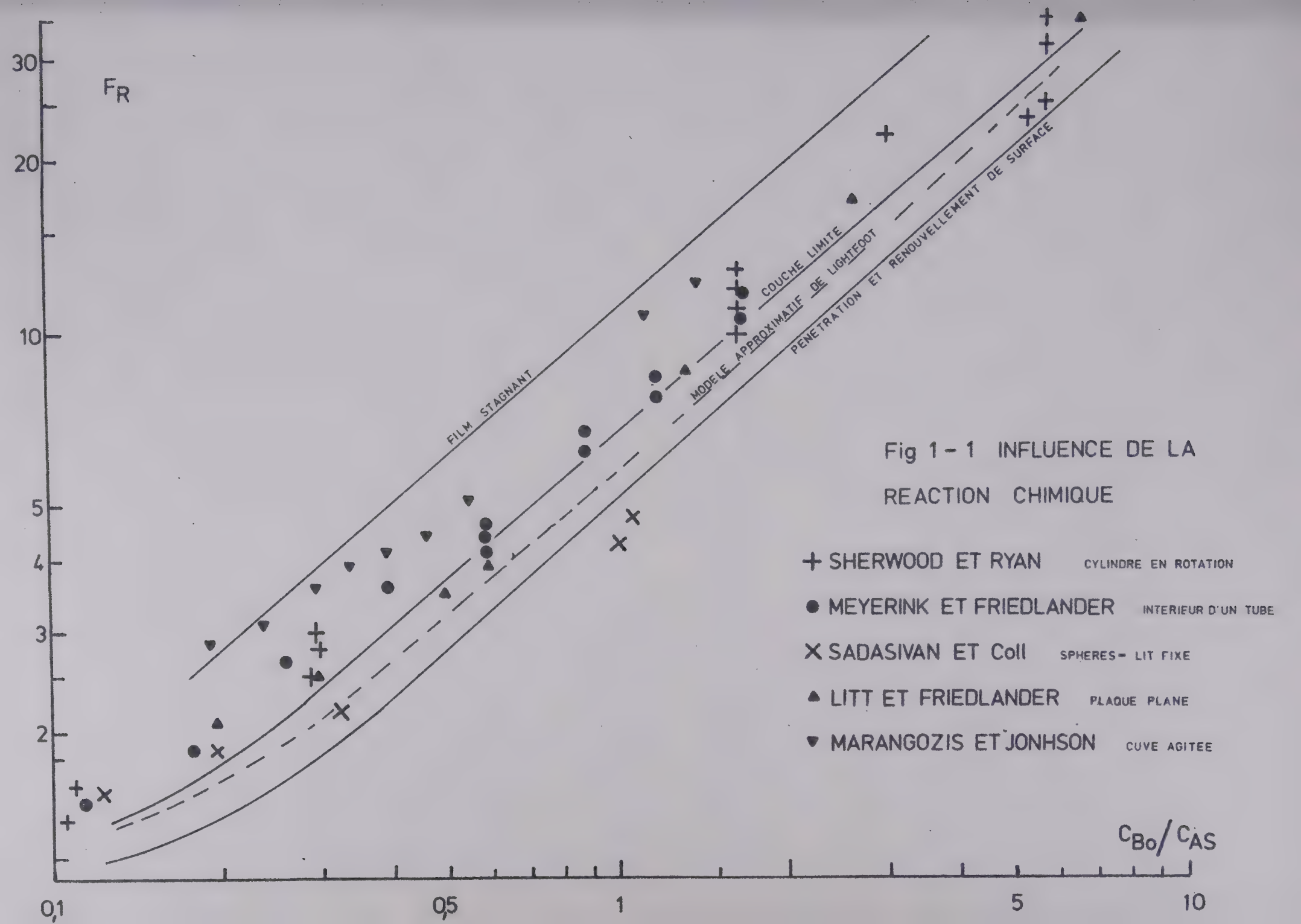


Fig 1 - 1 INFLUENCE DE LA REACTION CHIMIQUE

Du point de vue expérimental, il n'existe aucune information sur le transfert de matière entre un solide partiellememt actif et un liquide en milieu fluidisé, par contre, plusieurs travaux ont été consacrés au cas d'une surface plane présentant une succession de zones actives et inactives dans la direction générale de l'écoulement. En particulier, BERINGUIER[28] et SUWONO, DAGUENET et BODIOT[29] ont montré, par voie électrochimique, que cette alternance provoque une augmentation de la densité moyenne de flux, et que les caractéristiques géométriques des zones actives et inactives peuvent présenter une influence sur le phénomène de relaxation.

5 - CONCLUSIONS GENERALES.-

De la synthèse bibliographique qui vient d'être présentée, nous retiendrons divers enseignements qui vont nous guider lors de l'étude expérimentale de l'extraction liquide-solide en couche fluidisée.

1°) En l'absence de réaction chimique, le transfert de matière entre des particules sphériques totalement actives, toutes de même taille, et un liquide en couche fluidisée est indépendant de la vitesse superficielle du liquide et du diamètre des particules.

2°) Les études expérimentales sur le transfert de matière accompagné d'une réaction chimique infiniment rapide semblent montrer que le facteur de réaction est peu dépendant de la géométrie du solide et des conditions hydrodynamiques régnant au voisinage de la surface d'échange. Ainsi, les développements théoriques, effectués dans des cas particuliers simples sont-ils susceptibles de fournir des indications valables pour les cas plus complexes d'écoulement et de forme des particules. Cette proposition reste à confirmer pour le cas des couches fluidisées puisqu'à ce jour, aucune étude ne leur a été consacrée.

3°) Lorsqu'une surface d'échange présente, dans le sens général de l'écoulement, une succession de zones actives et inactives vis-à-vis du transfert de matière, les premiers résultats obtenus dans le cas d'une plaque plane montrent que le phénomène de relaxation de diffusion qui apparaît a tendance à augmenter la densité moyenne du flux de matière.

o

o o

- CHAPITRE 2 -

APPAREILLAGES ET MODES OPERATOIRES

—— 0 ——

1 - METHODES DE MESURE DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE EN COUCHE FLUIDISEE

2 - SYSTEMES LIQUIDE-SOLIDE RETENUS

3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4 - APPAREILLAGE

5 - PROPRIETES PHYSIQUES DES SYSTEMES ETUDIES

6 - CONCLUSIONS

Après avoir rappelé les résultats antérieurs qui seront utiles pour ce travail, nous allons maintenant présenter les divers appareillages que nous avons mis en oeuvre, ainsi que les modes opératoires permettant d'obtenir les valeurs du coefficient de transfert de matière entre des particules solides partiellement actives et le liquide qui les met en fluidisation. Celui-ci peut être obtenu à partir de deux techniques expérimentales, dissolution et électrochimie, comme nous l'exposerons plus en détail dans le chapitre suivant. Nous allons donc présenter successivement divers éléments correspondant à ces deux techniques.

1 - PRESENTATION GENERALE DES METHODES DE MESURE DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE MATIERE EN COUCHE FLUIDISEE.-

La mesure des coefficients de transfert de matière en couche fluidisée peut être réalisée de diverses manières. Pour les besoins de cette étude, deux techniques ont été mises en oeuvre : électrochimie et dissolution.

1-1 - METHODE ELECTROCHIMIQUE.-

Cette méthode de mesure du coefficient de transfert de matière par voie électrochimique donne accès, à un instant donné, à un coefficient moyen sur la surface d'une sphère fixe, appelée sonde, plongée au sein d'une couche fluidisée constituée de sphères du diamètre de la sonde.

Ce coefficient de transfert est déduit de la relation de définition (I-4) car le flux de matière et le potentiel d'échange sont directement accessibles par l'expérience. En effet, le phénomène mis en oeuvre est une réaction électrochimique à la surface de la sonde qui, dans des conditions convenables de différence de

potentiel et de concentration entre la sonde et le liquide, est entièrement contrôlée du point de vue cinétique par la diffusion des ions électroactifs dans la phase liquide. Le coefficient de transfert (k) est relié au courant limite de diffusion (I_{lim}) par l'équation :

$$k = \frac{I_{lim}}{n \cdot F \cdot A_p C_{Ao}} \qquad (II-1)$$

dans laquelle F est le nombre de FARADAY, n le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction électrochimique, A_p l'aire d'échange entre la sonde et le liquide et C_{Ao} la concentration en ions électroactifs dans le coeur du liquide.

1-2 - METHODE UTILISANT LA DISSOLUTION D'UNE CHARGE DE PARTICULES.-

Cette méthode qui met en oeuvre la dissolution d'une charge de particules sphériques, partiellement ou totalement solubles, toutes de même diamètre dans un liquide en couche fluidisée, permet la mesure, à un instant donné, du coefficient de transfert moyen pour toutes les particules fluidisées. La relation qui constitue le point de départ de la mesure est obtenue par intégration de la relation de définition I-5 sur toute l'aire des particules fluidisées. En effet, dans le cas d'une dissolution à faible flux en l'absence de réaction chimique, en acceptant les hypothèses suivantes :

- le système fluidisé est en régime permanent

- l'écoulement du fluide est du type piston

- les particules constitutives de la couche ont même taille et la structure de la couche est homogène

- la concentration à la surface du solide est égale à la concentration à saturation C_{AS} et à la même valeur en tout point de la couche fluidisée,

la relation différentielle de définition (I-5) s'intègre dans l'espace et conduit à l'équation :

$$k_c = \frac{m}{Np\ Ap \cdot \Delta C_{ML}} \qquad (II-2)$$

dans laquelle :

- m est le débit total de matière échangée entre la couche fluidisée et le liquide

- Ap est l'aire d'échange entre une particule et le liquide

- Np est le nombre de particules

- ΔC_{ML} est la moyenne logarithmique entre les valeurs du potentiel d'échange ΔC aux deux extrémités de la couche fluidisée

- ΔC est le potentiel d'échange : $\Delta C = C_{AS} - C_{Ao}$
  C_{Ao} est la concentration du soluté A au coeur du liquide

Lorsque le transfert de matière est accompagné d'une réaction chimique infiniment rapide, la concentration du soluté A (C_{Ao}) au coeur du liquide est nulle et l'intégration spatiale de la relation différentielle de définition (I-5) avec les mêmes hypothèses que précédemment donne :

$$k_c^* = \frac{m}{Np \cdot Ap \cdot C_{AS}} \qquad (II-3)$$

Le débit de matière instantané n'étant pas toujours directement accessible par l'expérience, on peut utiliser une relation moyenne sur un intervalle de temps Δt tel que les évolutions du diamètre des particules et de la concentration en soluté au coeur de la couche demeurent faibles. On peut alors adopter des valeurs moyennes temporelles de la moyenne logarithmique du potentiel d'échange ($\overline{\Delta C_{ML}}$) et de l'aire d'échange ($Np \cdot \overline{Ap}$) et utiliser les équations :

$$\overline{k_c} = \frac{\Delta m}{Np \cdot \overline{Ap} \cdot \Delta \overline{C_{ML}} \cdot \Delta t} \qquad (II-4)$$

$$\overline{k_c}^* = \frac{\Delta m}{Np \ \overline{Ap} \cdot C_{AS} \cdot \Delta t} \qquad (II-5)$$

dans lesquelles Δm est la masse dissoute pendant l'intervalle de temps Δt.

La détermination expérimentale du débit de matière ou de la masse dissoute peut être effectuée soit par bilan sur la phase solide, soit par bilan sur la phase liquide.

Le bilan sur la phase solide permet d'atteindre la masse dissoute soit directement par pesées de la charge de particules en début et en fin de l'intervalle de temps considéré, soit indirectement à partir de la mesure des diamètres des particules (dp) en début et en fin de l'intervalle de temps et de la masse volumique (ρ) de celles-ci. Cette dernière technique est très intéressante car elle peut être mise en oeuvre sans arrêter la dissolution. Dans ce cas, la masse dissoute est déduite de la relation :

$$\Delta m = \frac{\pi}{6} \cdot \rho \left[dp^3(t) - dp^3 (t + \Delta t) \right] \qquad (II-6)$$

Le bilan sur la phase liquide repose sur la mesure des concentrations en soluté A dans le cas d'une dissolution simple ou en produit de la réaction dans le cas d'une dissolution accompagnée d'une réaction chimique rapide, totale et irréversible.

Le débit de matière peut être obtenu facilement à condition de connaître, à un instant t donné, les concentrations à l'entrée $C_1(t)$ et à la sortie $C_2(t)$ de la couche fluidisée et le débit de liquide Q.

En effet :

$$m = Q \left[C_2(t) - C_1(t) \right] \qquad (II-7)$$

Dans ce cas, la détermination du coefficient de transfert instantané implique la connaissance de l'aire d'échange à l'instant t.

Il est possible également d'obtenir un coefficient de transfert moyen dans le temps en déterminant la masse dissoute. Celle-ci est donnée par la relation :

$$\Delta m = V \left[C_1 (t + \Delta t) - C_1(t) \right] \qquad \text{(II-8)}$$

dans laquelle V est le volume total de la solution dans l'installation. Notons que cette technique suppose obligatoirement que la solution à la sortie de la colonne de fluidisation soit totalement recyclée.

2 - PRESENTATION DES SYSTEMES EXPERIMENTAUX UTILISES.-

2-1 - TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE.-

Nous avons utilisé la réduction de l'hexacyanoferrate III de potassium en milieu basique. Les solutions utilisées sont 0,5 N en soude et renferment environ 2.10^{-3} mole/l d'hexacyanoferrate III de potassium et 2.10^{-3} mole/l d'hexacyanoferrate II de potassium. Ce dernier constituant fixe le potentiel redox du système à une valeur stable et reproductible.

La phase solide est constituée d'une sonde métallique dont certaines parties ont été isolées électriquement pour les rendre inertes vis-à-vis du transfert de matière. Le métal constituant l'électrode le plus fréquemment utilisé dans les travaux antérieurs est le nickel. Pour les mêmes raisons que celles invoquées par RIBA[21], le laiton doré a été préféré au nickel. En effet, il est plus facile de trouver dans le commerce des billes de laiton rectifiées de tous les diamètres que des billes en nickel. De plus l'électrolyse sur électrode dorée permet de séparer les courants limites de diffusion de l'hexacyanoferrate III de potassium, entre 0 et - 0,25 V par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée, et de l'oxygène dissous (au-delà de - 0,3 V), ce qui permet d'éviter le dégazage préalable des solutions. Enfin, contrairement aux électrodes en nickel,

les électrodes dorées ne requièrent pratiquement aucun traitement de surface pour conduire à des résultats reproductibles.

2-2 - TECHNIQUE PAR DISSOLUTION.-

Afin de s'affranchir de la présence d'ions étrangers (Cl^- et Ca^{++} en particulier) lors des dissolutions, le solvant retenu a été l'eau distillée. Pour les dissolutions avec réaction chimique infiniment rapide, les deux solutés les plus employés sont la soude et la potasse ; nous avons retenu la soude. La phase solide est constituée d'une partie soluble et d'une partie insoluble ou inerte.

Les constituants solubles dans la phase solide les plus employés lors des études de dissolution à faible flux, avec ou sans réaction chimique, sont des acides organiques faiblement solubles tels que les acides benzoïque, cinnamique et salicylique. De nombreuses études réalisées dans les laboratoires de l'I.G.C. ont utilisé l'acide benzoïque. La bonne connaissance de ce produit justifie donc son choix. Dans ces conditions, le produit de la réaction chimique entre l'acide benzoïque et la soude est le benzoate de sodium.

Le constituant inerte utilisé dans la phase solide devait répondre aux critères suivants :

- être insoluble dans le solvant (eau distillée)
- être pastillable facilement à des pressions modérées
- avoir une masse volumique la plus proche possible de celle de l'acide benzoïque
- ne pas réagir avec la soude lors de l'étude de la dissolution avec réaction chimique.

Après avoir essayé plusieurs solides, nous avons retenu le soufre.

3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.-

3-1 - MESURE DES CONCENTRATIONS.-

3-1-1 - Mesure de la concentration en hexacyanoferrate III de potassium (C_F) :

Les solutions d'hexacyanoferrate III de potassium évoluent dans le temps sous l'effet de la lumière.

De ce fait avant chaque série d'expériences, soit en moyenne deux fois par jour, la solution de fluidisation est dosée par une méthode polarographique sur électrode à disque tournant. Son principe est simple : l'hexacyanoferrate III de potassium est réduit électrochimiquement sur une électrode inattaquable à disque tournant. Pour des conditions de température et de vitesse de rotation de l'électrode données, le courant limite de diffusion mesuré est proportionnel à la concentration de la solution. Le dosage est effectué sur une électrode à disque tournant d'or à la température de 25°C, l'électrode tournant à 1800 t/mn. La figure II-1 montre dans ces conditions la variation du courant limite de diffusion de l'hexacyanoferrate III de potassium avec sa concentration (C_F) dans la solution. L'incertitude relative sur ce dosage est de 1 %.

3-1-2 - Mesure de la concentration en acide benzoïque : C_A

L'acide benzoïque est un acide faible qui s'ionise partiellement dans l'eau. Les solutions de cet acide présentent donc une certaine conductivité qui dépend de la concentration et de la mobilité des ions présents dans le milieu. Cette propriété va être utilisée car elle permet des mesures instantanées, à condition de relier la conductivité du milieu à la concentration en acide benzoïque. La détermination de la fonction reliant la conductivité à la concentration s'est faite de la façon suivante : pour une solution donnée d'acide benzoïque, la conductivité a été relevée dans l'installation de fluidisation et sur un échantillon de cette solution, la concentration en acide benzoïque déterminée par un dosage chimique du type acide-base.

Néanmoins, un problème apparaît aux faibles concentrations d'acide benzoïque car tous les ions présents dans la solution concourent à la conductivité totale. C'est le cas, en particulier, du dioxyde de carbone dissous dans l'eau qui s'ionise partiellement. Celui-ci fausse l'étalonnage d'une part en augmentant les valeurs des conductivités relevées et d'autre part en déplaçant le point d'équivalence lors du dosage chimique puisqu'il est dosé en même temps que l'acide benzoïque.

Compte tenu de la taille de l'installation de fluidisation, il est exclu d'utiliser au départ un solvant exempt de dioxyde de carbone et par la suite de maintenir sous atmosphère inerte pour éviter tout contact avec l'air. Pour cela nous avons retenu la solution d'utiliser comme solvant, non pas l'eau distillée, mais une solution d'acide benzoïque telle que l'influence du dioxyde de carbone puisse être négligée. Il faut, néanmoins que la concentration initiale de la solution reste faible pour ne pas diminuer exagérément le potentiel d'échange. Pour ces raisons, la valeur de 200 mg/l d'acide benzoïque dans l'eau a été retenue.

3-1-2-1 - Dosage chimique de la solution

- Principe

L'acide benzoïque en solution est un acide faible qui peut être neutralisé par une base forte. Le point d'équivalence est déterminé en suivant l'évolution de la conductivité du milieu au fur et à mesure de l'ajout de la base.

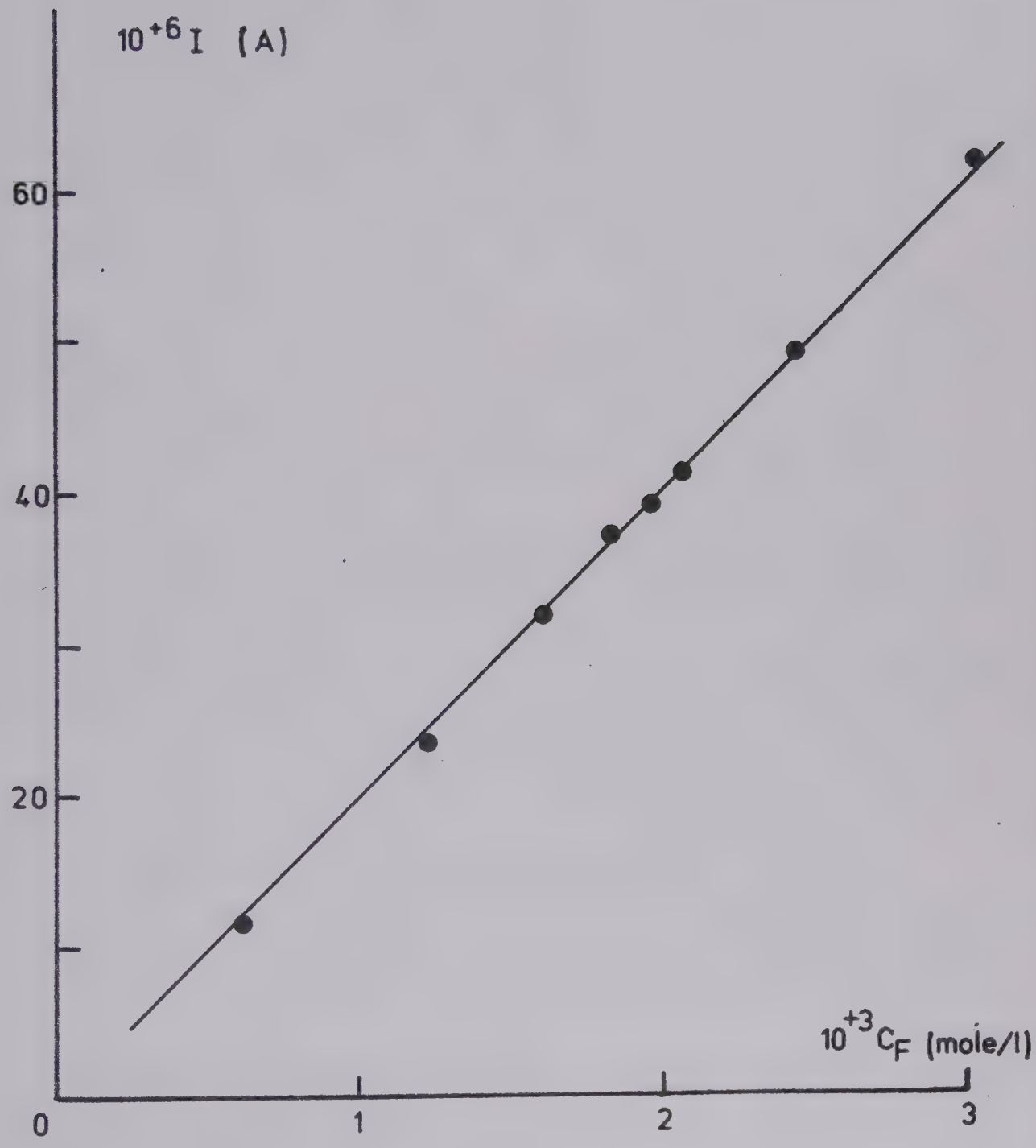


Fig 2-1 Dosage polarographique

- Mode opératoire

Un volume connu de la solution d'acide benzoïque, est placé dans le vase de titrage plongé dans un bain thermostaté à 25°C. On ajoute alors, millilitre par millilitre, la solution de soude 0,1 N, en notant chaque fois la conductance du milieu. La courbe traduisant les variations de cette conductance avec le volume corrigé V' de soude versé permet de trouver facilement le point d'équivalence

$$V' = \frac{V_S}{V_S + V_o}$$

V_S : volume de soude versé en ml

V_o : volume initial de solution dans le récipient de titrage

La figure II-2 montre une telle courbe de titrage. Dans ces conditions, cette méthode de dosage a été testée sur des solutions d'acide benzoïque de titre connu, préparées par pesées et dilutions.

L'incertitude relative sur la détermination de la concentration est de 1,5 % en moyenne et 2,8 % au maximum.

3-1-2-2 - Etalonnage dans l'installation de fluidisation

Après s'être assuré que la mesure de la conductivité était indépendante de la position de la sonde de mesure et des conditions hydrodynamiques régnant à son voisinage, nous avons étalonné une sonde de mesure de constante de cellule 0,81 cm^{-1}.

A une température de 25°C et pour des concentrations en acide benzoïque comprises entre 0,200 et 1,200 g/l, la courbe traduisant la conductivité (χ) en fonction de la racine carrée de la concentration (C_A) est une droite d'équation :

$$\chi = 281,8 \sqrt{C_A} - 17,2$$

3-1-3 - Mesure de la concentration en benzoate de sodium (C_{AB})

Le benzoate de sodium est le produit de la réaction entre l'acide benzoïque et la soude. La présence des ions OH^-, plus mobiles, rend impossible la détermination de la concentration par mesure conductimétrique. Nous avons alors utilisé la spectrophotométrie dans l'ultra violet (U.V.).

- Principe

L'ion benzoate présente la propriété d'absorber dans l'ultra violet ; la longueur d'onde de la bande principale se situe à 224 nm. Pour cette longueur d'onde, la loi de BEER-LAMBERT indique que l'absorbance (A') est proportionnelle à la concentration de l'espèce (C_{AB})

$$A' = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_{AB}$$

l étant la longueur de l'échantillon et ε_λ le coefficient d'extinction moléculaire qui dépend de la nature de l'espèce.

Un étalonnage préalable permet de relier l'absorbance à la concentration en benzoate de sodium .

- Mode opératoire

Le dosage est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UNYCAM type SP8-100 travaillant en double faisceau et permettant un balayage des longueurs d'onde entre 800 et 180 nm.

Les solutions (échantillon et référence) sont contenues dans des cuves en quartz de 1 cm de longueur. L'enregistrement de l'absorbance d'une solution de benzoate de sodium en fonction de la longueur d'onde met en évidence un pic bien défini à 224 nm dont la hauteur est proportionnelle à l'absorbance.

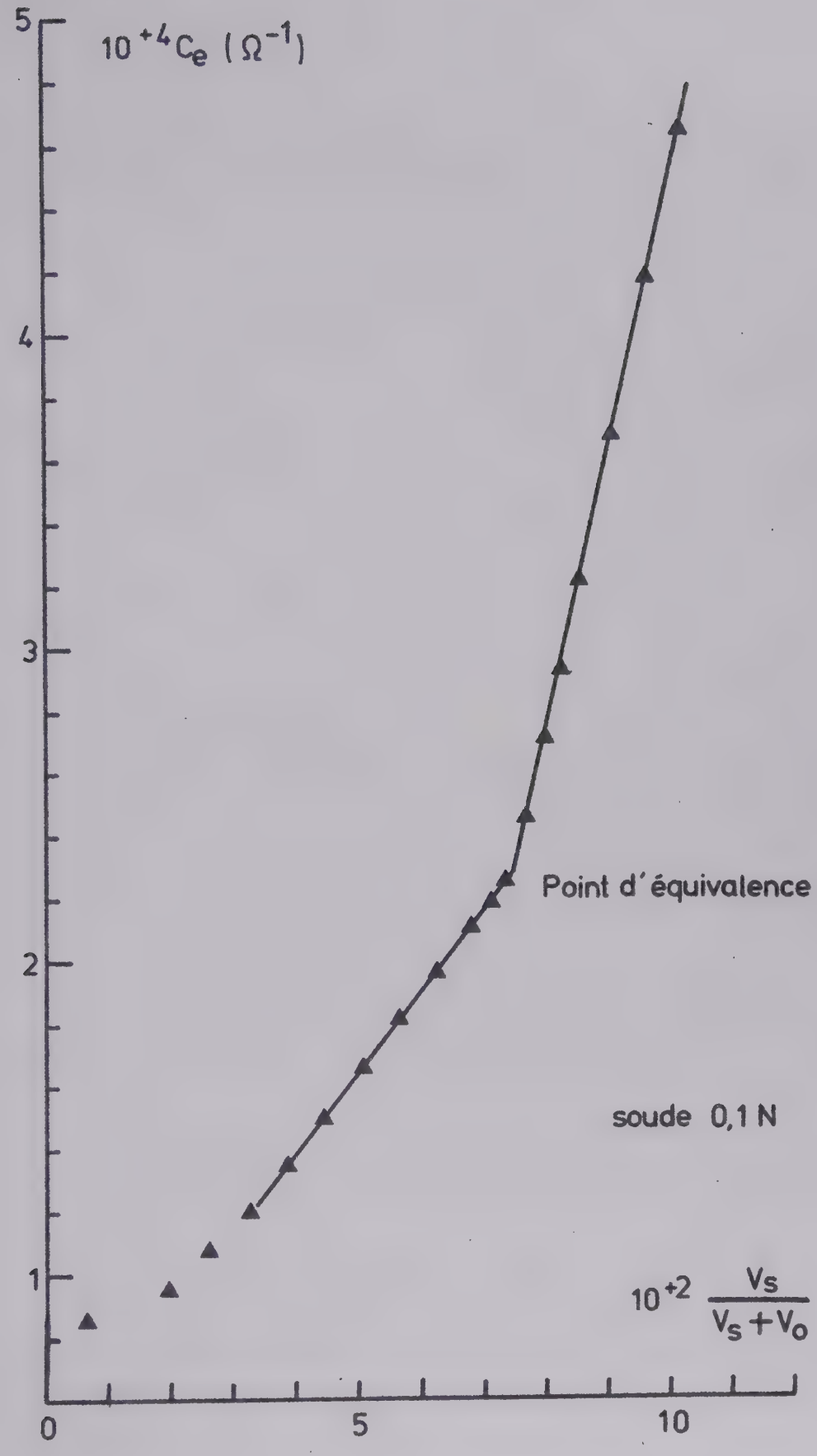


Fig 2-2 Courbe de titrage

Dans ces conditions, la figure II-3 montre la variation de la hauteur du pic (H) avec la concentration en benzoate de sodium (C_{AB}). Cette courbe est une droite d'équation :

$$H = 1,931\ 10^{+6} \cdot C_{AB}$$

avec H en mm et C_{AB} en mole/l

pour des concentrations comprises entre 5.10^{-5} et 2.10^{-4} mole/l.

L'incertitude relative sur ce dosage est de 2 % en moyenne et 3,8 % au maximum.

3-2 - MESURE DU DIAMETRE DES PARTICULES.-

Pour des particules sphériques, le diamètre peut être déduit de la mesure de la masse des particules constituant la couche. Cette technique permet d'atteindre le diamètre des particules au début et à la fin de l'expérience de dissolution, moyennant la connaissance du nombre de particules et de leur masse volumique. Elle est très employée dans les études de dissolution à faible flux et l'incertitude relative sur la détermination du diamètre est inférieure à 0,1 %. Si l'on désire suivre l'évolution du diamètre au cours de la dissolution, une technique utilisant des prises de vue photographiques de la couche fluidisée peut être utilisée.

A cet effet un appareil photographique est placé à 35 cm environ de la colonne. Un dispositif particulier permet d'éviter les déformations dues à la réfraction de la lumière.

Pour chaque prise de vue, une bille de diamètre connu, voisin de celui des particules, fixée au bout d'une tige de faible diamètre est plongée dans la couche fluidisée. Elle permet d'une part la mise au point lors des prises de vue et d'autre part la détermination du rapport d'agrandissement lors de l'analyse ultérieure des films.

L'incertitude relative sur le diamètre déterminé par cette technique est de 0,63 % en moyenne et 0,75 % au maximum.

3-3 - MESURE DES DEBITS.-

Le débit de la solution est mesuré par un jeu de diaphragmes.

Les étalonnages ont été effectués avec de l'eau du réseau par pesée et chronométrage et utilisés sans correction dans le cas des solutions très diluées qui ont été mises en oeuvre.

4 - APPAREILLAGE.-

Au cours de ce travail, trois installations ont été utilisées. Après la présentation des installations de fluidisation proprement dites, les équipements annexes qui ont été utilisés seront décrits.

4-1 - INSTALLATIONS DE FLUIDISATION.-

Bien que chaque installation présente certaines caractéristiques qui lui sont propres, elles sont toutes construites suivant le même principe, schématisé sur la figure II-4.

Elles comprennent toutes un réservoir de 200 litres en matière plastique, une pompe centrifuge dont le corps est soit en polyéthylène, soit en acier inoxydable et une colonne de fluidisation en altuglass de diamètre intérieur D_C. La colonne est fermée à sa partie inférieure par un distributeur en matériau fritté précédé d'une section calmante constituée d'une couche fixe de billes de verre rangées, de diamètre D_B. Cela permet d'obtenir à la base de la colonne de fluidisation un profil de vitesse uniforme et d'éviter tout phénomène de passage préférentiel . L'assemblage entre la section calmante et la colonne

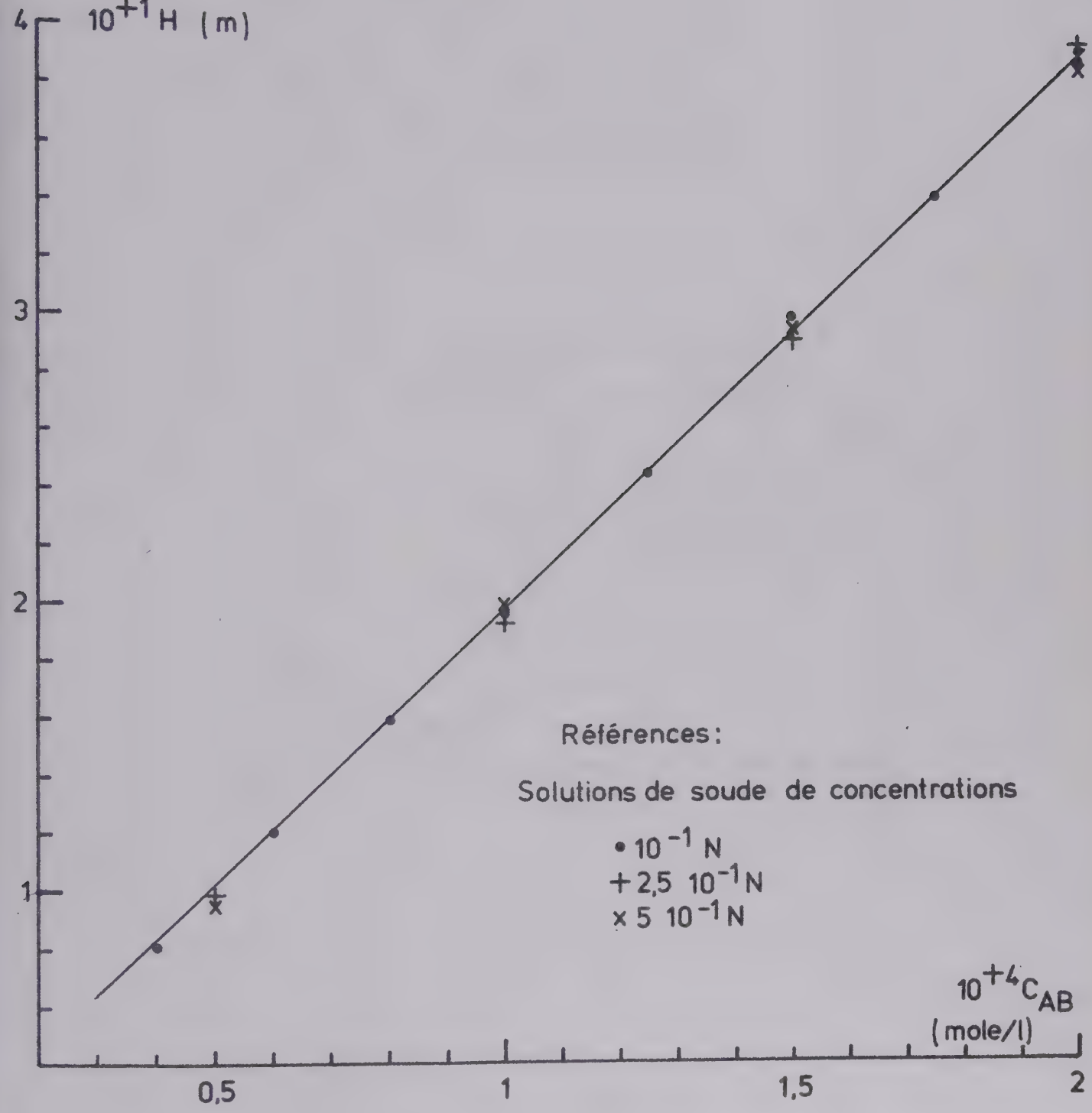
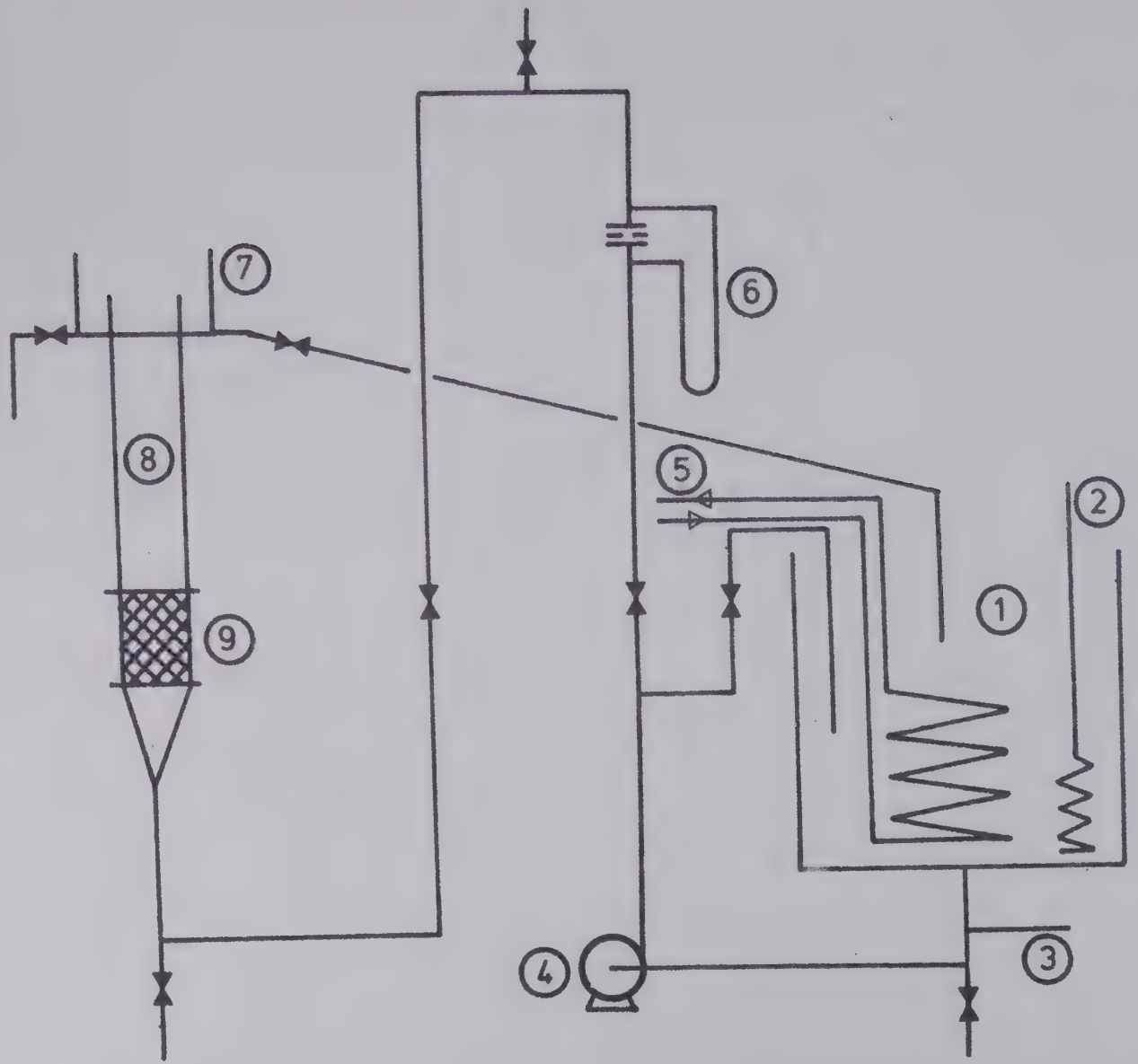


Fig 2-3 Etalonnage du spectrophotomètre UV



1 Réservoir
2 Résistance chauffante
3 Thermomètre à contact
4 Pompe
5 Circuit de refroidissement
6 Diaphragme
7 Déverse
8 Colonne
9 Section d'homogénéisation

Fig. 2-4 Schéma de l'installation

proprement dite peut être rigide ou au contraire conçu pour permettre une récupération rapide du solide. Le schéma de principe de ce système d'ouverture rapide de la colonne ainsi que le dispositif de récupération du solide, sont présentés sur la figure II-5.

A la sortie de la colonne de fluidisation, la solution est recueillie dans une déverse et peut soit retourner au réservoir (fonctionnement en circuit fermé), soit être rejetée à l'égout (fonctionnement en circuit ouvert).

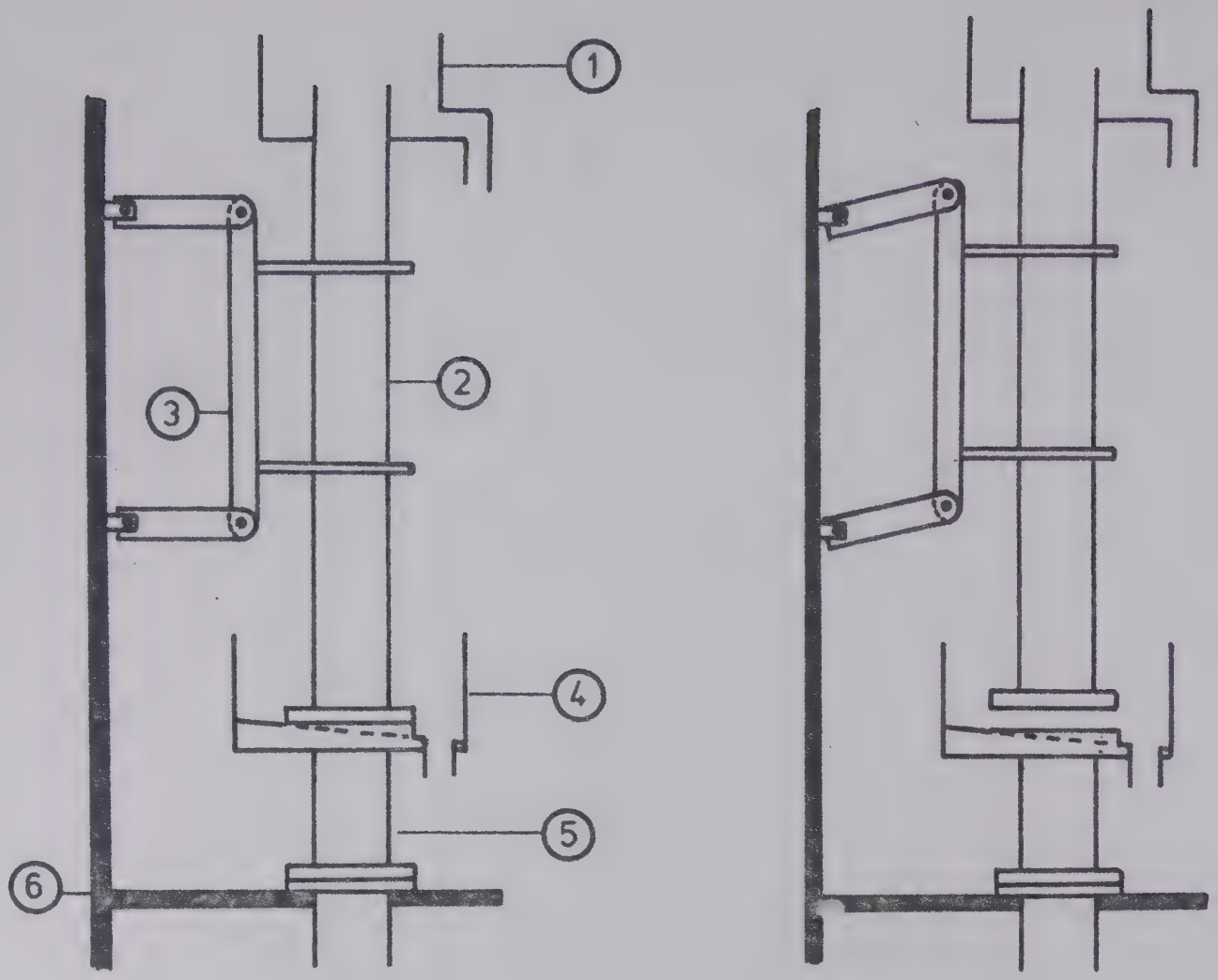
Les canalisations ainsi que les robinets sont en polychlorure de vinyl. Le liquide de fluidisation peut être chauffé par des thermoplongeurs en silice ou en acier inoxydable et sa température régulée au 1/10ème de °C. Le choix des matériaux constitutifs des divers éléments dépend du caractère corrosif du liquide véhiculé.

Notons que, d'une part dans l'installation ayant servi à l'étude par voie électrochimique, à l'exception de la colonne proprement dite, toutes les parties translucides sont peintes en noir, car les solutions d'hexacyanoferrate III de potassium sont lentement décomposées par la lumière. D'autre part, dans l'installation ayant servi à l'étude des dissolutions accompagnées d'une réaction chimique, la partie inférieure de la colonne est entourée d'un caisson parallélépipédique en altuglass rempli d'eau. Le rôle de ce caisson, constituant une lame à faces parallèles dont l'indice de réfraction est sensiblement uniforme, est d'éviter, dans toute la mesure du possible, des déformations par réfraction de la lumière lors des prises de vue photographiques.

En résumé, dans le tableau II-1 sont regroupées les principales caractéristiques des installations utilisées.

TABLEAU II-1

Installations utilisées en / Caractéristiques	Electrochimie	Dissolution sans réaction chimique	Dissolution avec réaction chimique
Liquide de fluidisation	Solutions d'hexa-cyanoferrate II et III de potassium dans la soude	Solutions d'acide benzoïque	Solutions de soude
Corps de pompe	Polyéthylène	Acier inoxydable	Polyéthylène
Diamètre intérieur de la colonne D_C	94 mm	50 mm	50 mm
Distributeur	Polyéthylène fritté (Vyon)	Bronze fritté	Polyéthylène fritté (Vyon)
Diamètre des billes constitutives de la section calmante D_B	8 mm	4 mm	4 mm
Thermoplongeurs	Silice	Acier inoxydable	Acier inoxydable
Dispositif d'ouverture rapide	Non	Oui	Oui



Colonne en fonctionnement

Colonne ouverte

1 Déverse

2 Colonne

3 Parallélogramme déformable

4 Goulotte de récupération des particules

5 Section d'homogénéisation

6 Bati

Fig 2 - 5 Système d'ouverture rapide

4-2 - EQUIPEMENTS ANNEXES.-

Ces équipements permettent d'effectuer certaines mesures nécessaires lors de l'expérimentation. Il s'agit en particulier des sondes de mesures et du circuit électrique utilisés dans l'étude par voie électrochimique et du circuit de mesures conductimétriques utilisé dans l'étude de la dissolution en l'absence de réaction chimique.

Nous commencerons en présentant les sondes sphériques utilisées lors de l'étude par la technique électrochimique.

4-2-1 - Sondes de mesure

Les sphères sur lesquelles est étudié le transfert de matière par voie électrochimique sont des billes rectifiées en laiton de diamètre 10 mm, recouvertes d'un dépôt électrolytique d'or de 5 μm. Pour les besoins de l'étude, certaines parties de la surface de la sonde ont été isolées électriquement. Les techniques utilisées seront présentées dans le chapitre correspondant. Cette opération de dorure n'est pas réalisée au laboratoire, mais par une entreprise spécialisée. Les billes sont fixées à l'extrémité d'une tige d'acier inoxydable de 1,5 mm de diamètre. Celle-ci relie électriquement la sphère au dispositif de mesure et ne doit en aucun cas entrer en contact avec la solution électrolytique, aussi est-elle enserrée dans une gaine en matière plastique thermorétractable. La tige gainée est glissée et collée à l'intérieur d'une canne de verre de 6 mm de diamètre, destinée à assurer à l'ensemble une bonne rigidité mécanique (fig. II-6). Une longueur de tige gainée d'environ 8 cm est laissée libre entre la sphère et l'extrémité de la canne de verre, afin de limiter lorsque l'ensemble est plongé dans la couche fluidisée, les perturbations apportées à l'écoulement.

Un couvercle en altuglass (fig. II-7 a) fixé sur la déverse de la colonne de fluidisation permet de centrer les électrodes de mesure.

4-2-2 - Circuit électrique

L'électrode de travail, ici la sphère de mesure, est polarisée à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 10-05 dont le circuit électrique est fermé par une électrode auxiliaire annulaire en nickel placée au sommet de la colonne de fluidisation. L'origine des potentiels est donnée à l'aide d'une électrode de référence au calomel saturée, placée dans un capillaire de LUGGIN, dont la pointe débouche au voisinage immédiat de l'électrode sphérique de mesure. Dans le circuit de l'électrode auxiliaire est placé un intégrateur TACUSSEL IG5 qui mesure le courant moyen traversant l'électrode de mesure.

4-2-3 - Circuit de mesures conductimétriques

Il est constitué d'une sonde de mesure, d'un conductimètre METHROM E 518 et d'un enregistreur potentiométrique SEFRAM à deux voies.

La sonde utilisée est une cellule à immersion avec des électrodes en platine recouvertes de noir de platine. Elle est placée au bas de la colonne de fluidisation comme le montre la figure II 7 b.

5 - PROPRIETES PHYSIQUES DES SYSTEMES ETUDIES.-

Nous donnons dans ce paragraphe les diverses propriétés physiques des systèmes liquide-solide utilisés au cours de cette étude.

5-1 - PROPRIETES DES SOLUTIONS D'HEXACYANOFERRATE III DE POTASSIUM.-

Les valeurs tirées de la bibliographie [21] sont rassemblées dans le tableau II-2. La diffusivité a été déterminée sur électrode à disque tournant d'or. La viscosité des solutions est mesurée à l'aide d'un viscosimètre à chute de billes et la masse volumique est mesurée par technique picnométrique.

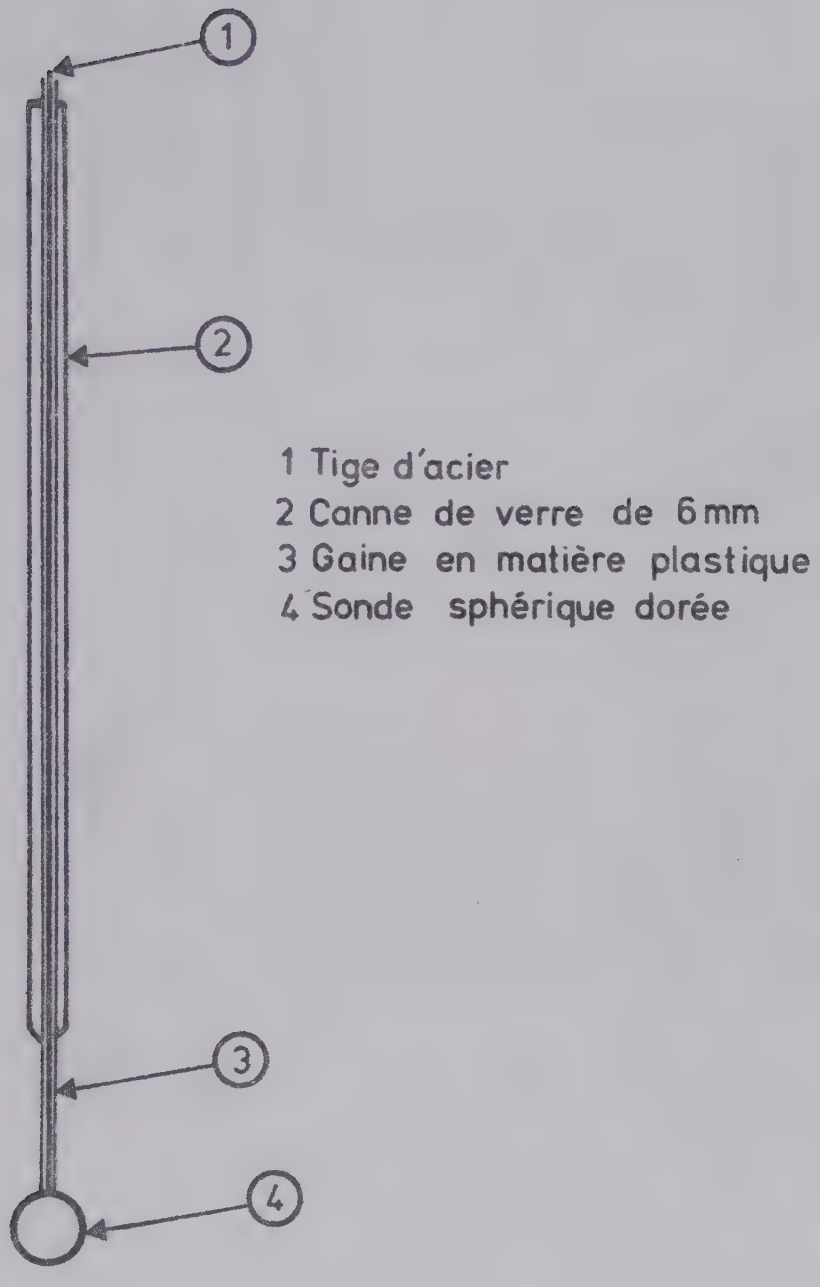
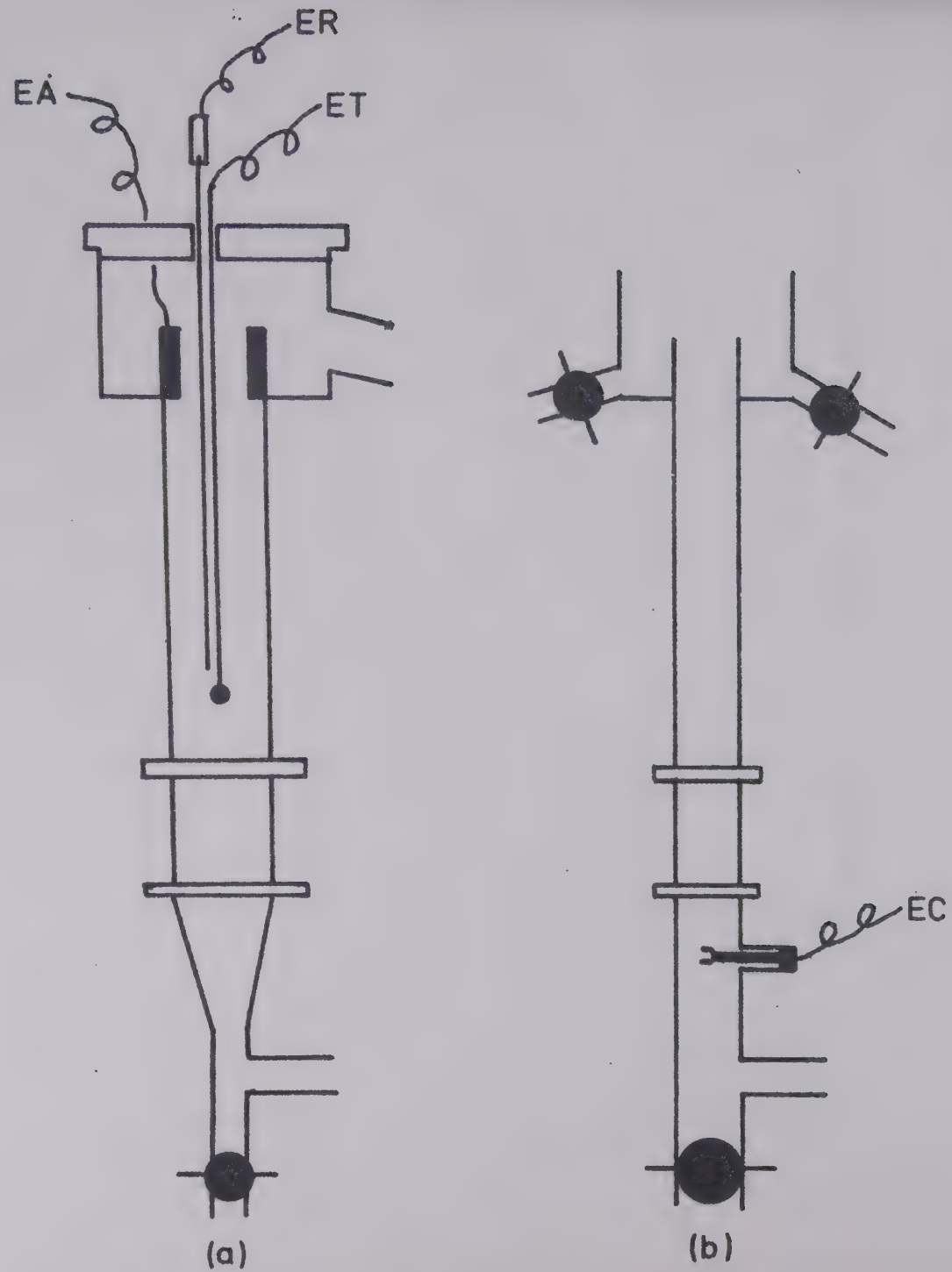


Fig 2-6 Sonde de mesure



EA électrode auxiliaire

ER électrode de réference

ET électrode de travail

EC électrode de conductivité

Fig 2-7 Equipements annexes

TABLEAU II-2

Température	Diffusivité 10^{+10} D_F $m^2.s^{-1}$	Masse volumique $10^{-3} . \rho_L$ $kg.m^{-3}$	Viscosité 10^3 μ $kg.m^{-1}.s^{-1}$
25	7,38	1,025	1,042
30	8,30	1,024	0,937
35	9,15	1,022	0,841
40	10,00	1,020	0,762
45	10,85	1,017	0,687
50	11,89	1,015	0,622

5-2 - PROPRIETES PHYSIQUES DES SOLUTIONS D'ACIDE BENZOIQUE.-

Les principales propriétés physiques sont tirées de la bibliographie[30, 31]. Leurs valeurs à 25°C sont :

Diffusivité : $D_A = 92,78\ 10^{-11}\ m^2/s$

Masse volumique : $\rho = 998,099\ kg/m^3$

Viscosité : $\mu = 0,8937\ 10^{-3}\ kg/m.s$

Concentration à saturation : $C_{AS} = 3,39\ kg/m^3$

5-3 - MASSE VOLUMIQUE DES SOLIDES.-

Les masses volumiques des particules sont déterminées expérimentalement par technique picnométrique.

6 - CONCLUSIONS.-

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des techniques expérimentales mises en oeuvre dans la suite de ce travail.

Nous allons donc aborder maintenant la description des expériences qui ont été réalisées.

o

o o

- CHAPITRE 3 -

PROPRIETES DU TRANSFERT DE MATIERE

LORS DE L'EXTRACTION EN L'ABSENCE DE REACTION CHIMIQUE

— 0 —

1 - POSITION DU PROBLEME

2 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LE CAS DE PARTICULES PARTIELLEMENT ACTIVES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

3 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE AU COURS DE L'EXTRACTION

4 - CONCLUSIONS GENERALES

Pour cette première partie de notre étude de l'extraction liquide-solide, nous avons fixé notre attention sur les propriétés du transfert de matière, en l'absence de réaction chimique, dans la phase liquide d'une couche fluidisée sans circulation de solide. Nous avons choisi de dissoudre des particules présentant une partie active ou soluble et une partie inactive vis-à-vis du phénomène de transfert de matière.

La description des premières manipulations que nous avons réalisées va nous permettre de mettre en évidence les problèmes qui vont apparaître durant cette étude et de préciser l'organisation que nous avons adoptée pour les traiter.

1 - POSITION DU PROBLEME.-

Nos premières manipulations ont été menées avec des particules initialement non poreuses et sphériques, toutes de même diamètre, fabriquées par compression d'un mélange homogène de poudre d'acide benzoïque et de soufre de même fraction granulométrique (315 μm - 500 μm). Pour ces expériences, nous avons utilisé des particules composites renfermant 60 % en masse d'acide benzoïque et de diamètre initial $5,2\ 10^{-3}$ m. Le liquide de fluidisation est une solution d'acide benzoïque de concentration supérieure ou égale à 200 mg/l.

Dès que les particules sont introduites dans la colonne de fluidisation, la dissolution au niveau des affleurements d'acide benzoïque commence, puis la surface se creuse progressivement donnant naissance à des pores ou des cavernes. Simultanément, après 10 mn de dissolution environ, quelques grains de soufre sont arrachés et entraînés jusqu'au sommet de la colonne où ils sont retenus dans un filtre. La désintégration de la matrice par enlèvement de grains de soufre découvre d'autres surfaces pour la dissolution de l'acide benzoïque et l'extraction peut se poursuivre. Progressivement, le départ de soufre s'intensifie et puis semble devenir constant.

Des observations au microscope d'échantillons de soufre, prélevés immédiatement à la sortie de la colonne, montrent qu'ils ne contiennent pas d'acide benzoïque dont on aurait pu craindre qu'il soit également arraché. Ces observations montrent que le transfert d'acide se fait uniquement par un mécanisme de dissolution à partir des particules fluidisées.

Nous présentons enfin la photographie d'une particule de la couche après dissolution (fig. III-1) ; nous constatons que la surface de la particule n'est plus lisse mais rugueuse. Un examen détaillé montre que les aspérités sont en soufre et que l'acide benzoïque se trouve, en général, au fond des cavités.

Cette description qualitative des phénomènes qui apparaissent lors de la dissolution de ces particules composites, nous permet de distinguer deux situations différentes pour le transfert de matière :

- La première correspond à l'instant initial de l'extraction. Le transfert de matière se produit entre le liquide et des particules non rugueuses présentant à leur surface des parties solubles (aires actives) et des parties insolubles (aires inactives).

- La deuxième situation, qui apparaît lorsque l'extraction se poursuit est beaucoup plus complexe. Le transfert se produit entre le liquide et une surface rugueuse, qui n'est que partiellement active et qui se déforme et évolue dans le temps par dissolution des parties solubles et arrachement ou érosion mécanique des parties insolubles.

Nous avons choisi d'analyser de manière indépendante les problèmes qui correspondent à ces deux situations différentes pour le transfert de matière.

Dans un premier temps, nous avons simulé le transfert à l'instant initial, par voie électrochimique, car cette technique présente l'avantage d'utiliser des surfaces d'échanges de géométries et d'aires déterminées, ne variant pas au cours du temps.

Dans un deuxième temps nous avons repris l'analyse de la dissolution des particules composites et nous avons mené une étude expérimentale systématique de l'influence de quelques variables.

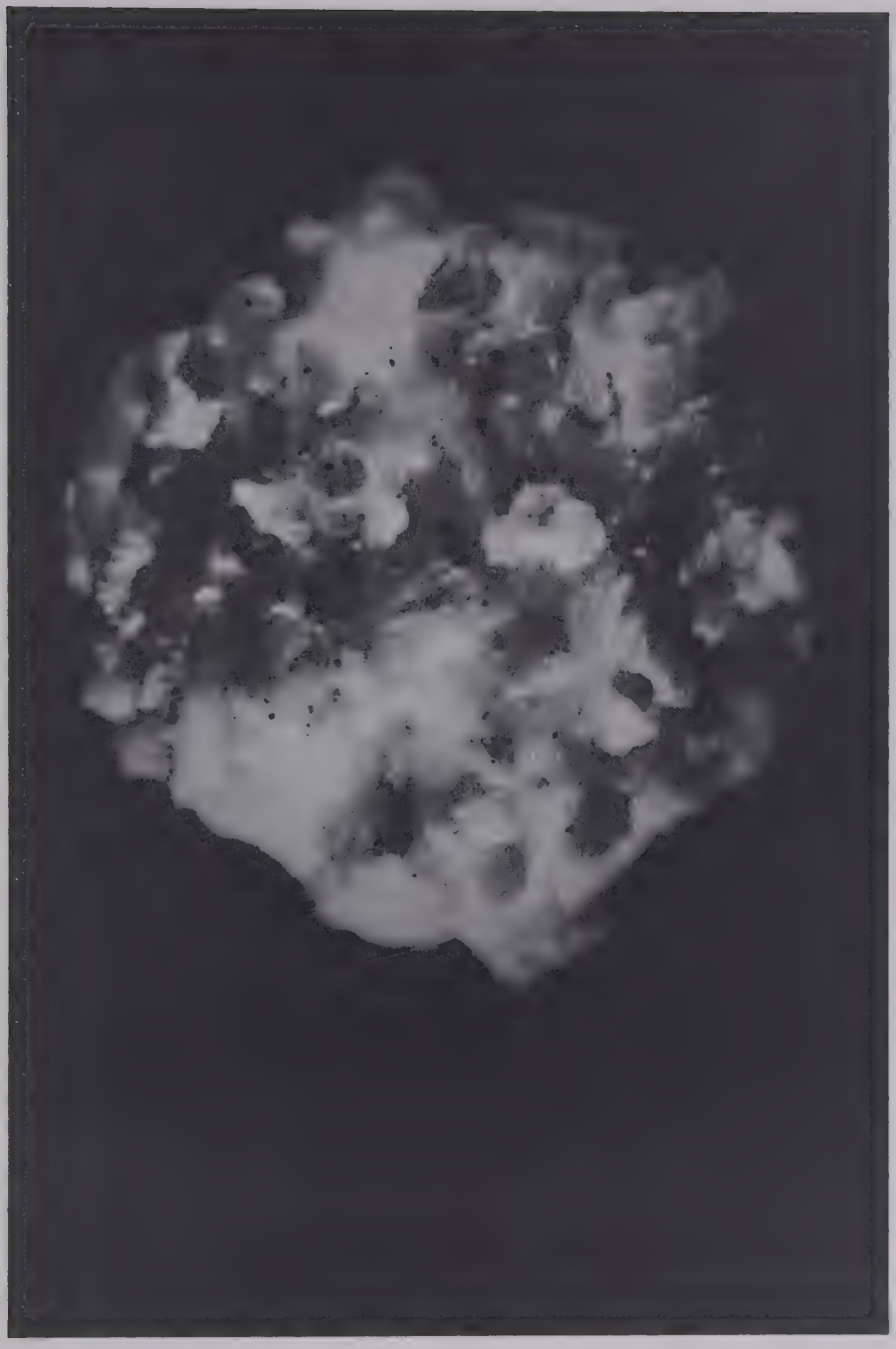


Fig 3-1 Photographie d'une particule après dissolution

$\emptyset_W = 0,60$

2 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LE CAS DE PARTICULES PARTIELLEMENT ACTIVES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.-

Nous pouvons rappeler que nous voulons déterminer le coefficient de transfert de matière entre une particule sphérique comportant en surface des parties actives et inactives, et un liquide au sein d'une couche fluidisée.

2-1 - ETUDE EXPERIMENTALE.-

L'attention a été portée d'une part sur l'influence de la vitesse d'écoulement et de la température du liquide de fluidisation et, d'autre part, sur l'influence des caractéristiques géométriques des particules ou encore de la forme et de la distribution des parties actives et inactives vis-à-vis du transfert.

Pour analyser cette dernière influence, certaines fractions de la surface de la sonde ont été rendues non conductrices et donc électrochimiquement inactives.

Après la description de la forme et de la distribution des aires actives et inactives étudiées, ainsi que la présentation des techniques de réalisation pratique, les conditions expérimentales et l'incertitude sur la détermination du coefficient de transfert seront indiquées.

2-1-1 - Sondes utilisées

Diverses parties de la surface de la sonde sphérique, de 1 cm de diamètre, décrite dans le chapitre précédent et présentée sur la figure II-7, sont isolées électriquement de la solution, constituant ainsi des éléments inactifs de géométrie et de répartition variées (fig. III-2).

1 - En utilisant des zones inactives en forme de calotte sphérique nous avons fait varier la fraction d'aire active de 95,7 à 61,7 %. Ceci a été réalisé, soit en collant en surface de la sphère des petits disques de matière plastique d'épaisseur 0,02 mm environ, soit en perçant dans la sphère des trous peu profonds qui ont été remplis avec une résine polyester. Ce dernier procédé permet d'éviter les surépaisseurs à la surface de la sphère.

2 - Avec des zones actives en forme de calotte sphérique, il est possible d'explorer la gamme des faibles fractions actives entre 30,6 et 5,6 %. Pratiquement des disques ont été collés à la surface de la sonde, puis un vernis isolant a été déposé sur la surface restée apparente. Dans un deuxième temps, les disques ont été retirés.

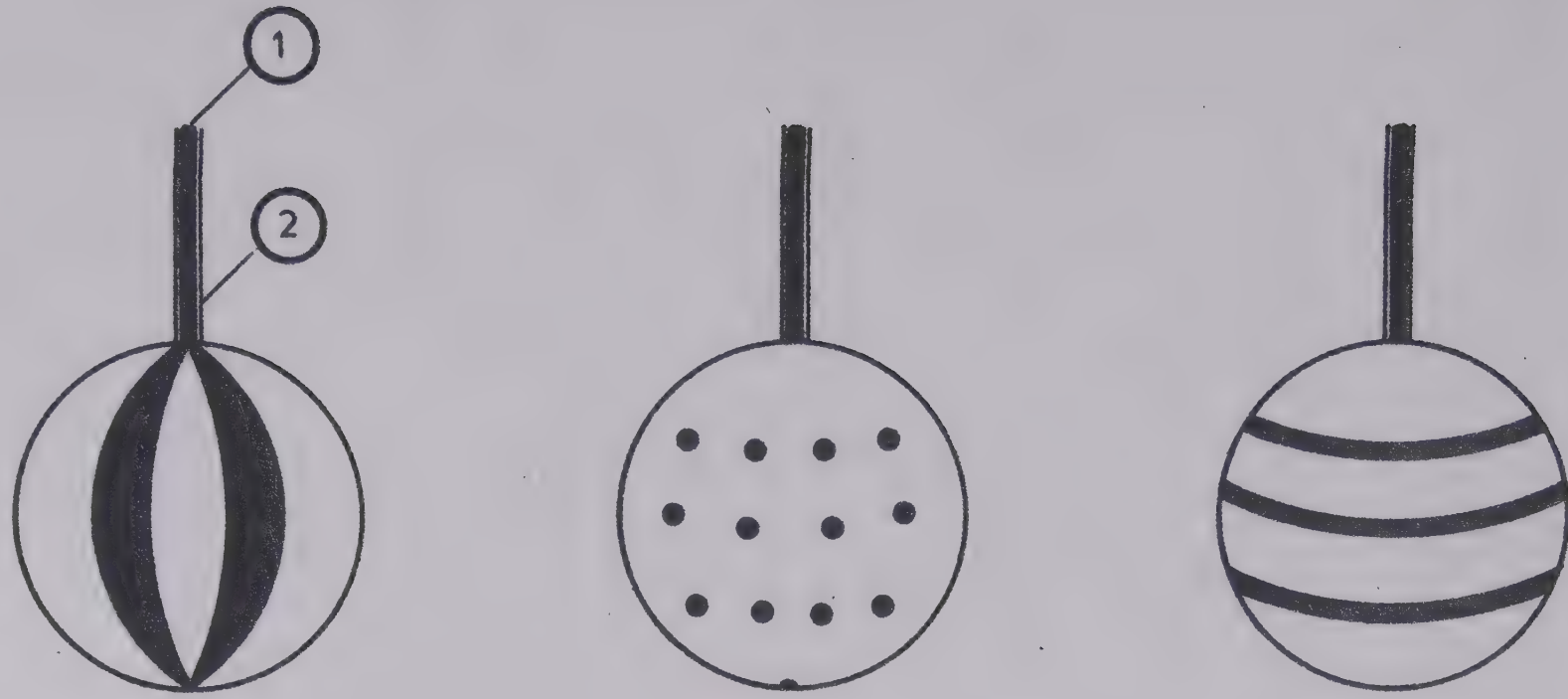
3 - Avec des zones actives et inactives en forme de segment de sphère, la fraction d'aire active a varié de 98,0 à 24,8 %. Ceci a été réalisé, soit par dépôt de vernis, soit en creusant des bandes, toutes de même angle au centre, rebouchées avec une résine polyester, la sphère étant usinée ultérieurement.

4 - Enfin, une répartition des aires actives et inactives en forme de fuseau a été testée. La fraction d'aire active a varié entre 75 et 25 %. Pratiquement, du vernis a été déposé à la surface des sphères.

Il faut signaler que, pour les deux premières géométries surtout, la réalisation matérielle est délicate et que la régularité de distribution des calottes n'est pas toujours parfaite. Afin d'essayer d'approcher l'influence de cette distribution plusieurs séries d'expériences ont été réalisées , certaines pour lesquelles les calottes étaient distribuées régulièrement sur toute la sphère, d'autres pour lesquelles les calottes étaient rassemblées sur l'hémisphère avant ou bien sur l'hémisphère arrière. Les calottes, de diamètre 1,6 mm, ont été réparties de façon sensiblement équidistantes sur des méridiens.

2-1-2 - Domaine de variables opératoires exploré et incertitude des déterminations expérimentales

La vitesse a varié entre 4,8 et 16,7 10^{-2} m/s, ce qui correspond à des degrés de vide compris entre 0,50 et 0,87. Les températures étudiées ont été de 25, 35, 40, 45 et 50°C. Les particules constitutives de la couche fluidisée utilisées au cours des expériences sont des sphères en matière plastique de diamètre 1,04 10^{-2} m et de masse volumique 1380 kg/m^3. Le nombre de masse volumique est donc resté pratiquement constant et égal à 0,35. Le coefficient de transfert est



fuseau

Aires en forme de calotte sphèrique

segment de sphère

Fig 3-2 Sondes utilisées

1 - Tige métallique
2 - Isolant

déduit de l'équation (II-1) et l'incertitude relative sur sa détermination est :

$$\frac{\Delta k}{k} \# \frac{\Delta I_{lim}}{I_{lim}} + \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta C_{AO}}{C_{AO}}$$

Les incertitudes sur les mesures sont estimées à :

$$\frac{\Delta I_{lim}}{I_{lim}} \# 2\ \% \qquad \frac{\Delta A}{A} \# 3\ \% \qquad \frac{\Delta C_{AO}}{C_{AO}} \# 1\ \%$$

Ainsi l'incertitude relative sur le coefficient de transfert est peu différente de 6 %.

2-2 - RESULTATS ET COMMENTAIRES.-

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 1 à 5 de l'annexe .

2-2-1 - Influence de la vitesse du liquide

Quelle que soit la géométrie de la sonde, l'expérience montre que la vitesse d'écoulement du liquide présente une influence très faible, de l'ordre de l'incertitude de mesure sur le coefficient de transfert de matière : quelques exemples de résultats sont présentés sur la figure III-3.

Il faut rappeler qu'une telle constatation a déjà été faite dans le cas de particules entièrement actives (voir les relations de TOURNIE et de RIBA) et il apparaît donc que la quasi indépendance de la cinétique du transfert de matière dans la phase liquide vis-à-vis de la vitesse d'écoulement du liquide constitue une propriété caractéristique des milieux fluidisés, quelle que soit la structure des solides traités.

2-2-2 - Influence de la température

Pour quelques sondes, l'influence de la température sur le coefficient de transfert de matière a été recherchée.

Il faut remarquer que lorsque la température varie, les propriétés physiques du système changent, masse volumique et viscosité du liquide et surtout diffusivité du soluté dans le solvant. Pour ces expériences réalisées à diamètre et masse volumique du solide constants, un changement de température provoque une variation du nombre de SCHMIDT, de GALILEE et de masse volumique.

En première approximation, nous présentons sur la figure III-4 en échelles logarithmiques, un exemple de la variation du coefficient de transfert avec la température du liquide à fraction d'aire active donnée.

Ces variations sont convenablement représentées par une droite.

Lors de la présentation ultérieure de la corrélation globale, nous discuterons en détail l'influence séparée des nombres de SCHMIDT, de GALILEE et de masse volumique.

2-2-3 - Influence de la forme et de la distribution des aires actives et inactives

1 - Les ensembles de résultats groupés dans les tableaux 1 et 2 ont été obtenus dans des conditions identiques, mais avec des sphères préparées suivant des techniques différentes. On peut ainsi observer que le mode de fabrication est sans influence notable sur les valeurs du coefficient de transfert de matière. Ainsi, par exemple, les épaisseurs supplémentaires introduites à la surface des sondes par la présence de vernis ou de disques de plastique collés, ne perturbent pas les mesures, à la précision des déterminations expérimentales.

2 - Dans les tableaux 2 et 3 nous présentons les valeurs du coefficient de transfert de matière obtenues dans le cas de zones inactives et actives en forme de calottes sphériques, mais avec plusieurs distributions différentes de ces calottes,

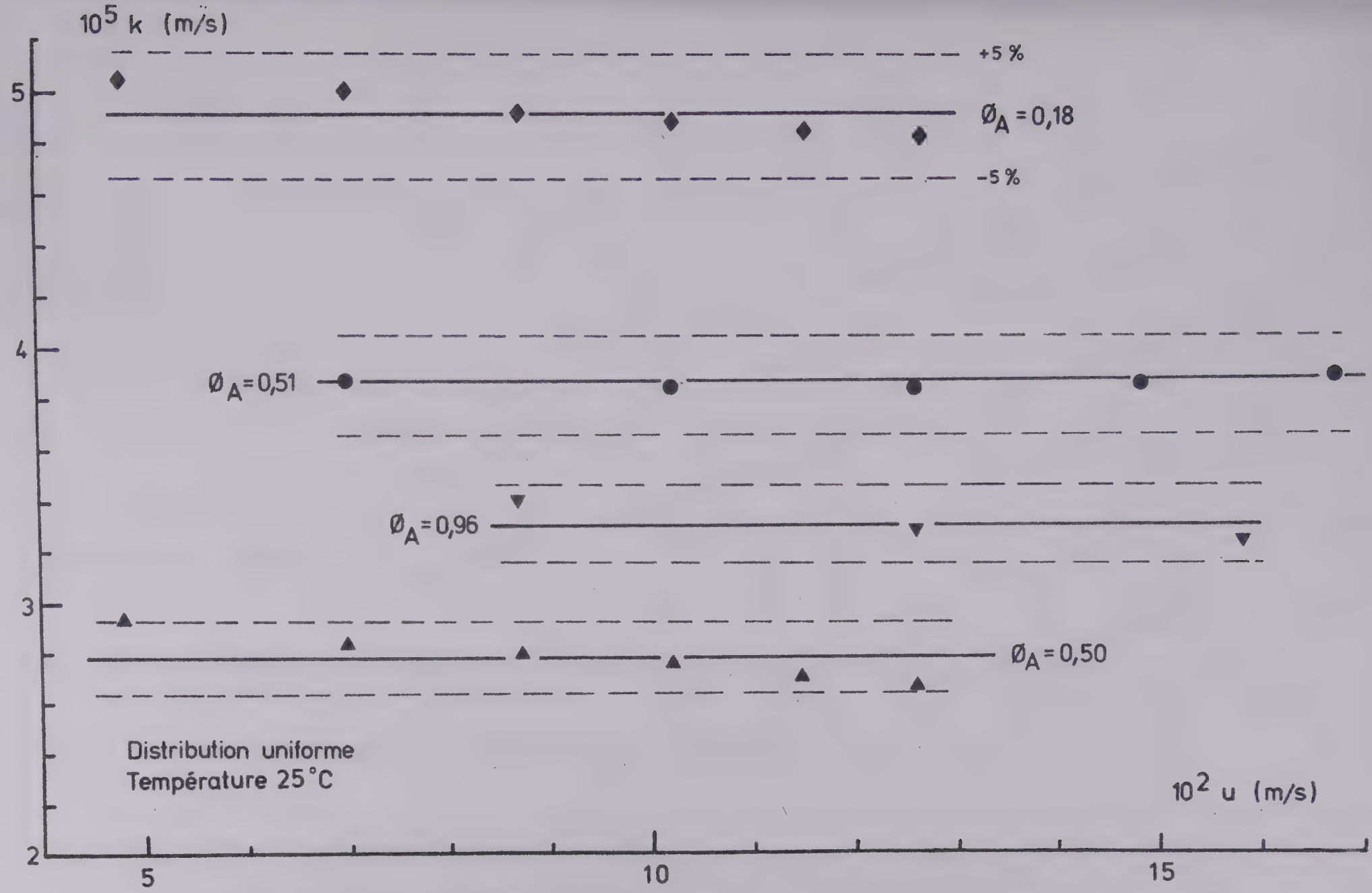


Fig 3-3 Influence de la vitesse du fluide - (aires actives en forme de: ▲ fuseau ; ● segment de sphère ; ◆ calotte sphérique – aires inactives en forme de: ▼ calotte sphérique)

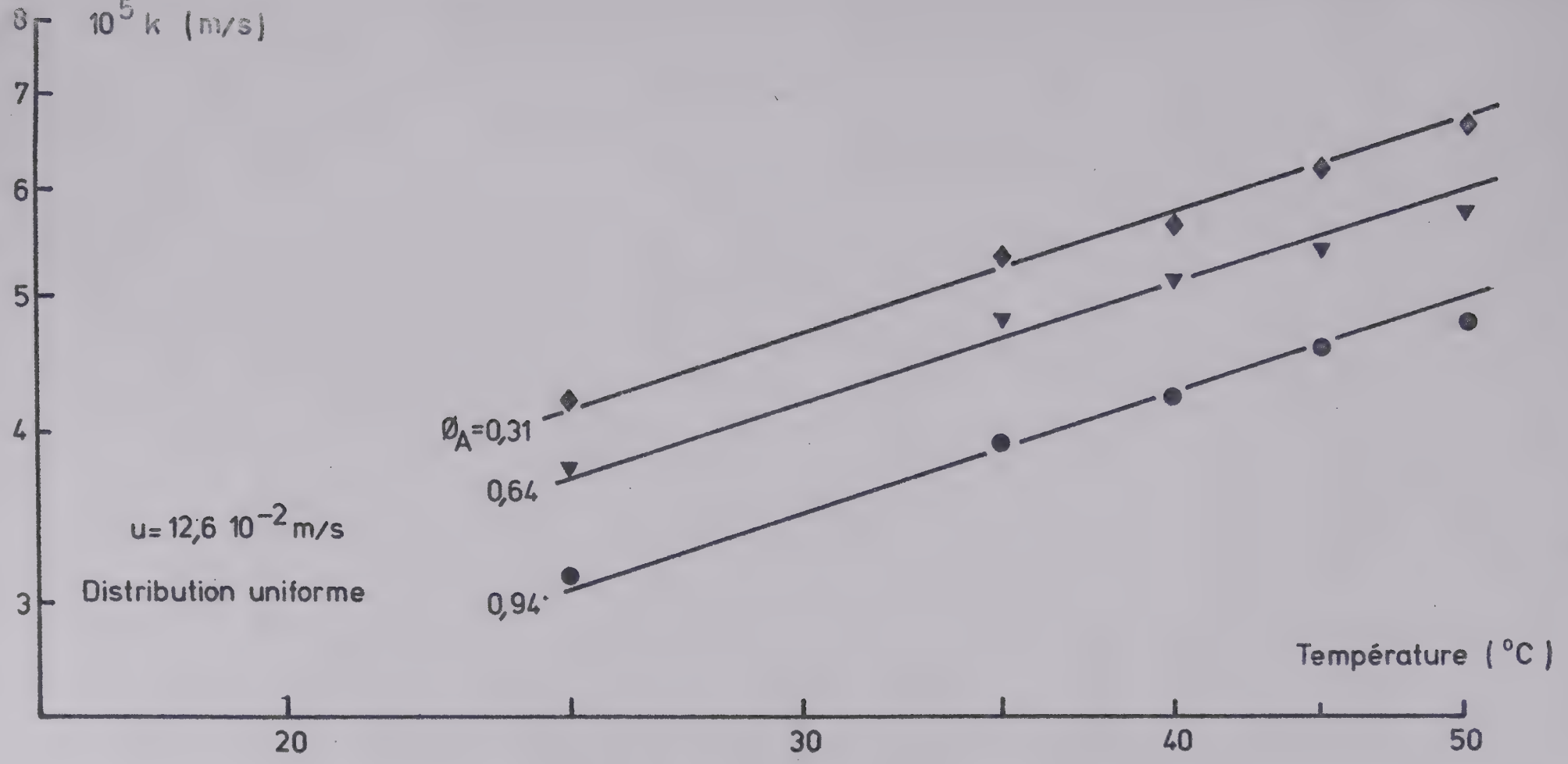


Fig 3-4 Influence de la température

aires actives en forme de : ♦ calotte sphérique ▼ segment de sphère

aires inactives en forme de : ◍ calotte sphérique

soit uniformément réparties sur toute la sphère, soit concentrées dans l'hémisphère frontal ou amont, soit concentrées dans l'hémisphère arrière ou aval.

Les valeurs les plus élevées correspondent à la concentration des fractions inactives dans la zone frontale, suivies par les valeurs pour la distribution uniforme et enfin par les valeurs correspondant à la concentration des zones inactives dans la partie arrière.

Globalement cependant, et bien que systématiquement observée, l'influence de la distribution des zones inactives et actives demeure faible. L'écart moyen observé entre les valeurs, toutes vitesses réunies, est de 2,9 %.

3 - Sur la figure III-5 sont présentés en coordonnées logarithmiques les résultats obtenus à 25°C sous forme des variations du coefficient de transfert de matière en fonction de la fraction d'aire active. Chaque point représente la valeur moyenne obtenue pour toutes les vitesses étudiées.

- Pour une géométrie en forme de fuseau, le transfert de matière est indépendant de la fraction d'aire active, c'est-à-dire du nombre et de l'angle au sommet des secteurs. Les valeurs obtenues par l'expérience sont en excellent accord avec celles calculées dans le cas d'une sphère entièrement active par la relation de RIBA, soit $k = 3,26.10^{-5}$ m/s.

Ce résultat semble raisonnable puisque la géométrie retenue, pour laquelle les zones actives et inactives sont séparées par des méridiens, n'introduit en moyenne aucune alternance dans le sens général d'écoulement du liquide et donc aucun phénomène de relaxation de diffusion.

- Pour toutes les autres géométries, le coefficient de transfert de matière et le nombre de SHERWOOD augmentent lorsque la fraction d'aire active diminue, c'est-à-dire, en première analyse, lorsque le phénomène de relaxation de diffusion s'amplifie, soit par augmentation de la fréquence de passage d'une zone active à une zone inactive, soit par accroissement de la longueur du trajet devant des parties inactives.

- Pour l'ensemble des cas présentant un phénomène de relaxation, les résultats se rassemblent avec une précision convenable autour d'une droite moyenne sur un graphique donnant, en échelles logarithmiques, les variations du coefficient de transfert de matière en fonction de la fraction d'aire active (ϕ_A), exprimée en pourcentage. En première approximation, il est possible de proposer la relation de proportionnalité :

$$k \doteq \phi_A^{-0,25} \qquad \text{(III-1)}$$

On constate encore une fois sur la figure III-5 que ni le mode de fabrication des sondes, ni la distribution des zones inactives, ni les formes élémentaires des zones actives et inactives ne présentent une influence nette sur la cinétique du transfert de matière.

Il faut ajouter, du point de vue pratique, que le résultat observé avec les fuseaux n'a de sens que dans le cadre de la technique que nous avons utilisée avec une sonde fixe. Pour un milieu fluidisé habituel où les particules en suspension dans le liquide sont animées de mouvements lents mais incessants, la position en fuseaux organisés dans le sens général de l'écoulement du liquide ne correspond qu'à un état temporaire bref et le phénomène de relaxation exercera son influence.

2-2-4 - Corrélation globale

L'ensemble des résultats obtenus peut être présenté sous la forme d'une corrélation unique. Les domaines de variation des nombres de GALILEE et de masse volumique étant de faible extension, nous avons retenu, pour ces deux nombres, les exposants obtenus par RIBA[21]. Les exposants des autres nombres adimensionnels sont déterminés par régression multilinéaire. La corrélation s'établit alors sous la forme :

$$Sh = 0,357 \quad Re^{-0,06} \quad Ga^{0,36} \quad Mv^{0,37} \quad Sc^{0,33} \quad \phi_A^{-0,25} \qquad \text{(III-2)}$$

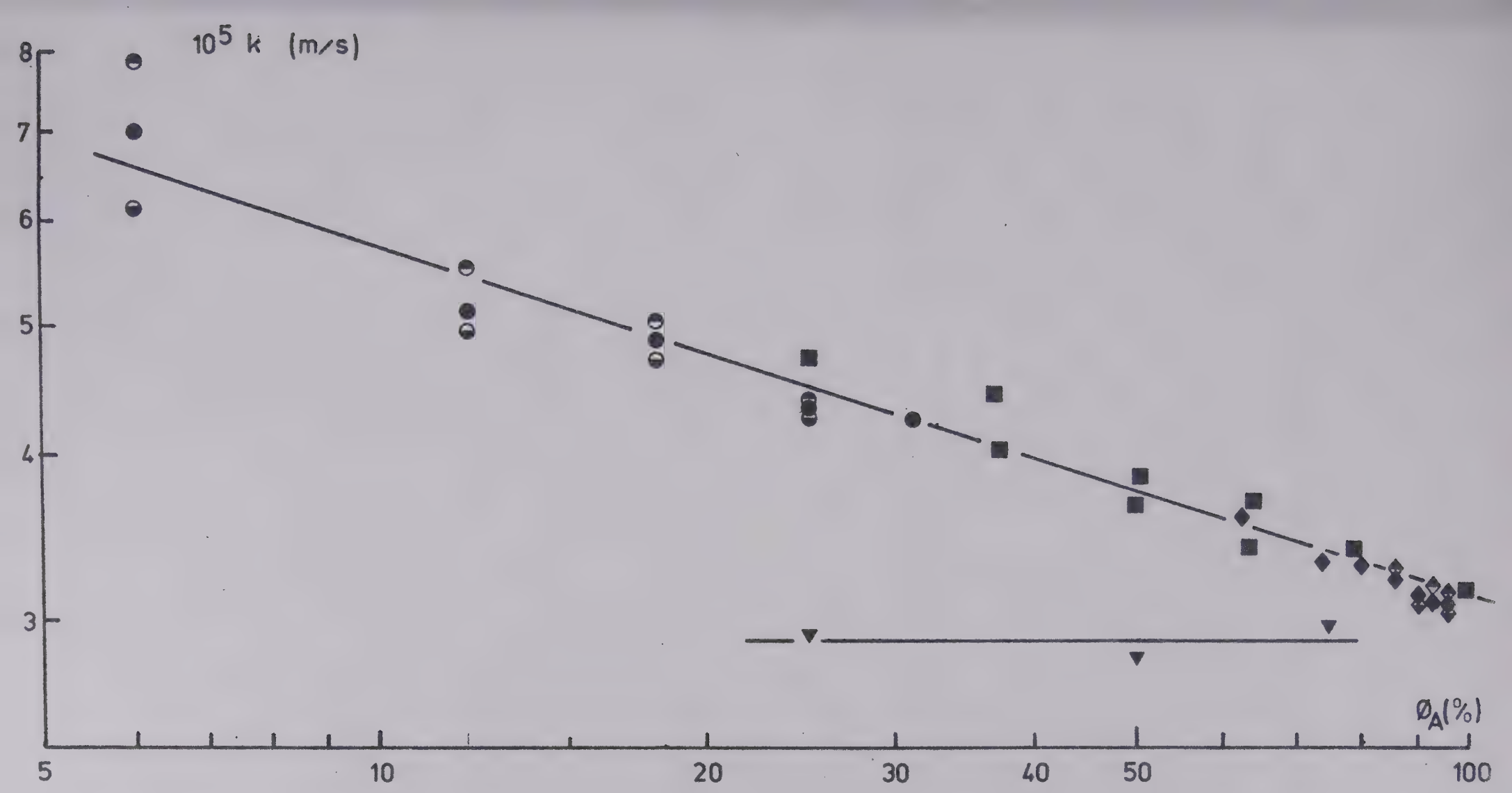


Fig 3-5 Influence de la fraction d'aire active

aires inactives en forme de calotte sphèrique, distribution ◆ uniforme, ◆ frontale, ◆ arrière
aires actives en forme de calotte sphèrique, distribution ● uniforme, ◓ frontale, ◒ arrière
aires actives et inactives en forme de: ■ segment de sphère, ▼ fuseau, distribution uniforme

Cette équation représente les données de l'expérience avec un écart type relatif de 6,8 %.

Nous constatons la faible influence du nombre de REYNOLDS confirmant ainsi la faible influence de la vitesse du fluide qui est la variable indépendante de ce nombre adimensionnel. Bien que notre étude n'ait permis qu'une faible variation du nombre de GALILEE, nous constatons une compensation de l'influence du diamètre qui est à l'exposant 1 dans le nombre de SHERWOOD et à l'exposant 1,08 dans le nombre de GALILEE. Nous retrouvons donc la faible influence du diamètre des particules, résultat déjà mis en évidence par TOURNIE[22] et RIBA[21] pour le transfert entre des particules totalement actives et le liquide. L'exposant du nombre de SCHMIDT est identique à celui observé par RIBA[21]. Cette corrélation peut maintenant être proposée sous forme dimensionnelle :

$$k = 0{,}520 \left(\frac{\mu}{\rho_L}\right)^{0,33} \cdot Sc^{-0,66} \cdot \phi_A^{-0,25} \cdot Mv^{0,37} \qquad \text{(III-3)}$$

qui présente les données de l'expérience avec un écart type relatif de 7,1 %, c'est-à-dire voisin de celui observé en utilisant la formulation (III-2).

2-2-5 - Présentation en termes de flux de matière

D'un point de vue pratique, il nous a paru intéressant d'étudier les variations du produit du coefficient de transfert de matière par la fraction d'aire active, soit encore, à une constante multiplicative près, du flux de matière. Un exemple des résultats obtenus présenté sur la figure III-6 montre que cette grandeur décroît quand la fraction d'aire active diminue. Cette observation n'est pas surprenante puisque, comme le montre la figure III-5, lorsque la fraction d'aire active est divisée par 10, le coefficient de transfert n'est multiplié que par 1,7 environ.

2-3 - CONCLUSIONS.-

Cette analyse apporte plusieurs résultats intéressants :

- Il faut rappeler que celle-ci n'a aucune ambition d'exhaustivité. Devant une infinité de géométries et de distributions d'aires actives possibles, quelques cas particuliers,pour lesquels une simulation était praticable,ont été choisis. L'équation de corrélation proposée n'a donc que valeur d'exemple. Il est important cependant de retenir que le phénomène de relaxation qui produit l'augmentation du coefficient de transfert,est lié à l'alternance suivant le sens général d'écoulement du liquide, c'est-à-dire suivant un méridien de la sphère, de fractions d'aire active et inactive. La distribution de ces aires aurait une influence secondaire ; en outre, pour des applications en couche fluidisée où les particules sont animées de mouvements lents mais incessants,cette distribution continuellement variable dans le temps devrait présenter une influence encore plus faible.

- Bien que le coefficient de transfert augmente, le flux de matière diminue lorsque la fraction d'aire active diminue.

- Comme dans le cas d'un transfert sur une surface d'échange ne présentant pas de phénomène de relaxation de diffusion, le coefficient de transfert est indépendant de la vitesse d'écoulement du liquide.

- Enfin, le phénomène de relaxation n'influence pas la façon dont les propriétés physiques du système agissent sur le coefficient de transfert de matière : l'influence du nombre de SCHMIDT demeure sensiblement la même lorsque les particules sont entièrement actives.

Ces conclusions, qui n'intéressent que l'instant initial d'une extraction, demandent à être confirmées lors des études de dissolution qui vont être présentées maintenant.

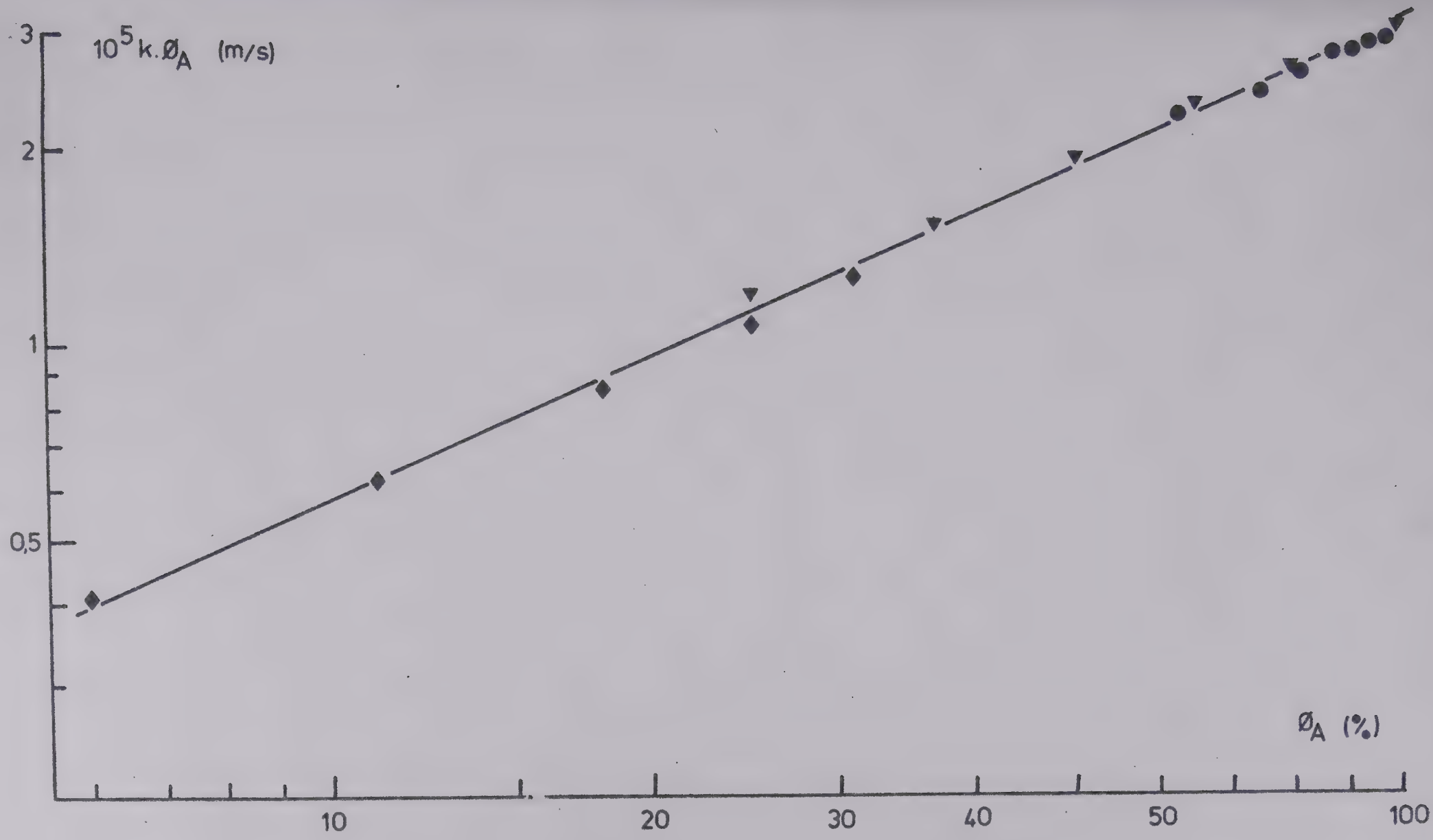


Fig 3-6 Influence de la fraction d'aire active

aires actives en forme de : ♦ calotte sphérique ▼ segment de sphère

aires inactives en forme de : ● calotte sphérique

3 - ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE AU COURS DE L'EXTRACTION.-

Cette étude consiste à suivre l'évolution du coefficient de transfert de matière au cours de la dissolution de particules composites en couche fluidisée. Les manipulations d'essai ont fourni des renseignements qualitatifs sur la façon dont se déroulait l'extraction, et nous allons aborder maintenant une étude plus systématique sur des particules comportant des fractions variables en produit soluble. Auparavant, après la description du mode opératoire, nous testerons la technique expérimentale en dissolvant une charge de particules d'acide benzoïque pur dans une solution de cet acide, et en comparant les déterminations expérimentales du coefficient de transfert aux données disponibles dans la bibliographie.

3-1 - MODE OPERATOIRE ET TEST DE LA METHODE EXPERIMENTALE.-

3-1-1 - Mode opératoire

La charge de particules sphériques, toutes de même diamètre, fabriquées par compression, est dissoute dans une solution de cet acide de concentration initiale égale ou supérieure à 200 mg/l. La vitesse du liquide de fluidisation est déduite de la mesure du débit. La concentration de l'acide benzoïque est suivie par conductimétrie. La connaissance de l'évolution de la concentration en acide benzoïque dans la phase liquide, permet la détermination de la masse dissoute (Δm) pendant un intervalle de temps Δt (équation II-8), et de la moyenne logarithmique du potentiel d'échange. Dans une première approche, nous présenterons les valeurs du produit du coefficient de transfert par l'aire d'échange ($\overline{k_c \; Ap}$) qui est, à une constante multiplicative près, le flux de matière moyen dans le temps. Bien que cette grandeur soit intéressante du point de vue du praticien, l'interprétation de son évolution dans le temps est difficile car les deux grandeurs $\overline{k_c}$ et $\overline{Ap}$ sont susceptibles de varier simultanément au cours de la dissolution. Il est donc nécessaire d'émettre certaines hypothèses qui vont nous permettre d'évaluer la valeur de l'aire d'échange ; pour cela, il faut déterminer simultanément la fraction d'aire active vis-à-vis du transfert de matière et le diamètre des particules.

Pour une particule, il est possible de relier la fraction massique (ϕ_W) à la fraction volumique (ϕ_V) d'acide benzoïque par l'intermédiaire de la relation :

$$\phi_V = \frac{\frac{\phi_W}{\rho_A}}{\frac{\phi_W}{\rho_A} + \frac{\phi_W}{\rho_S}} \qquad \text{(III-4)}$$

dans laquelle ρ_A et ρ_S sont les masses volumiques respectives de l'acide benzoïque et du soufre.

Si, dans un milieu semi-infini constitué d'un mélange de deux composants macroscopiquement homogène, on découpe une sphère de taille suffisamment grande devant la taille des grains constituant le milieu, on peut démontrer, comme dans le cas des milieux poreux[32], que, statistiquement, la fraction d'aire occupée à la surface de la sphère par l'un des constituants est égale à sa fraction volumique au coeur du mélange. Ainsi, dans notre cas, nous pouvons admettre qu'à l'instant initial, la fraction d'aire occupée par l'acide benzoïque à la surface des particules sphériques est égale à la fraction volumique, puisque la taille des grains de l'acide et du soufre (350 - 500 µm)est petite devant celle des particules (entre 5 et 8 mm). D'où :

$$\phi_A = \phi_V \qquad \text{(III-5)}$$

Pour la suite de l'extraction, comme nous l'ont montré les observations à l'oeil nu ou au microscope que nous avons pu effectuer, le mécanisme de creusement des affleurements d'acide benzoïque suivi de l'arrachement de parties de la matrice qui découvre de nouvelles aires d'échange,va localement, faire varier dans le temps la fraction d'aire active autour d'une valeur moyenne, nécessairement égale à ϕ_V.

Nous pensons maintenant qu'en passant du phénomène local au phénomène moyen pour l'ensemble de la couche, les fluctuations de la fraction d'aire active

autour de sa valeur moyenne ϕ_V, vont être fortement atténuées, sinon totalement éliminées, car les phénomènes de creusement et d'arrachement n'ont aucune raison de se produire partout de la même façon et en synchronisme.

Voilà pourquoi nous avons finalement fait l'hypothèse que, pour l'ensemble de la couche et à tout instant, la fraction d'aire activé est égale à ϕ_V.

Le raisonnement peut être poursuivi en disant que, pour l'ensemble de la couche et à tout instant, la fraction de soufre qui a été arrachée et entraînée, est proportionnelle à la fraction d'acide benzoïque qui a été dissous, le rapport entre les deux étant encore ϕ_V en volume ou ϕ_W en masse. Nous pouvons ainsi écrire, à un instant quelconque :

$$\text{Masse de la particule} = \text{Masse initiale} - \frac{\text{masse d'acide benzoïque dissous}}{\phi_W} = \frac{\pi dp^3 \rho}{6} \qquad \text{(III-6)}$$

Cette équation permet, connaissant la masse initiale, la masse dissoute et la masse volumique du mélange, de calculer le diamètre de la particule supposée sphérique, puis son aire $Ap = \pi\, dp^2$.

Pour conforter les hypothèses émises, nous présentons dans le tableau III-1 quelques séries de résultats expérimentaux sur la masse d'acide benzoïque dissous et la masse de soufre arraché, obtenue par recueil dans un filtre des grains de soufre, séchage puis pesée. Nous constatons que le rapport entre les deux, sensiblement constant, est voisin de ϕ_W.

Quant aux résultats ainsi obtenus, nous présentons sur les figures III-7 et III-8 quelques exemples de l'évolution dans le temps du diamètre des particules. Nous constatons que bien que les enregistrements ne soient pas strictement linéaires, la représentation par une droite n'introduit pas d'erreurs importantes. Ainsi, dans la suite, le diamètre des particules à l'instant t sera déduit par interpolation linéaire des valeurs initiale et finale.

TABLEAU III-1

Température 25°C

Numéro expérience	80/21	80/22	60/7
Masse initiale des particules (g)	97,1712	82,4026	113,946
Masse finale des particules (g)	82,8558	68,0794	18,965
Perte de masse des particules (g)	14,3154	14,3232	94,981
Masse de soufre recueillie sur le filtre (g)	1,3522	1,7307	33,399
Δm_1 (g) (Bilan sur la phase solide)	12,9632	12,5925	61,582
Δm_2 (g) (Bilan sur la phase liquide)	13,160	12,750	60,730
$\frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{\Delta m_1}$ (%)	1,5	1,3	1,4
ϕ_V^*	0,90	0,87	0,65
$u \cdot 10^{+2}$ (m/s)	9,2	9,2	14,0
$dp_i \cdot 10^{+2}$ (m)	0,62	0,58	0,52
$dp_f \cdot 10^{+2}$ (m)	0,58	0,55	0,28
$\rho_i \ 10^{+3}$ (kg/m^3)	1,403	1,388	1,515
$\rho_f \ 10^{+3}$ (kg/m^3)	1,388	1,428	1,549
$V \cdot 10^{+3}$ (m^3)	140	150	130
Temps de dissolution (mn)	30	30	280
ε (t = 0)	0,72	0,72	0,82
Np	560	560	1000

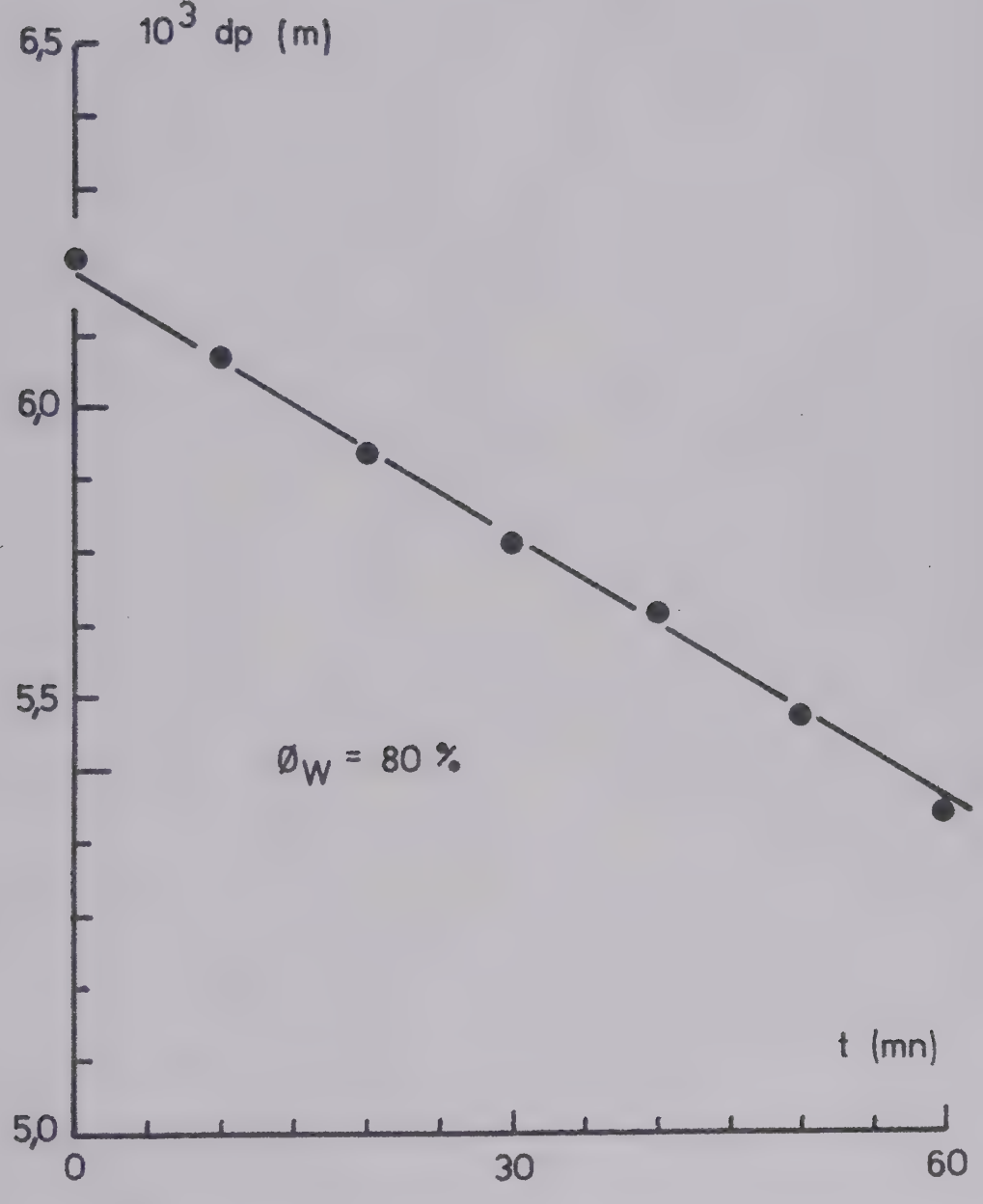


Fig 3-7 Evolution du diamètre

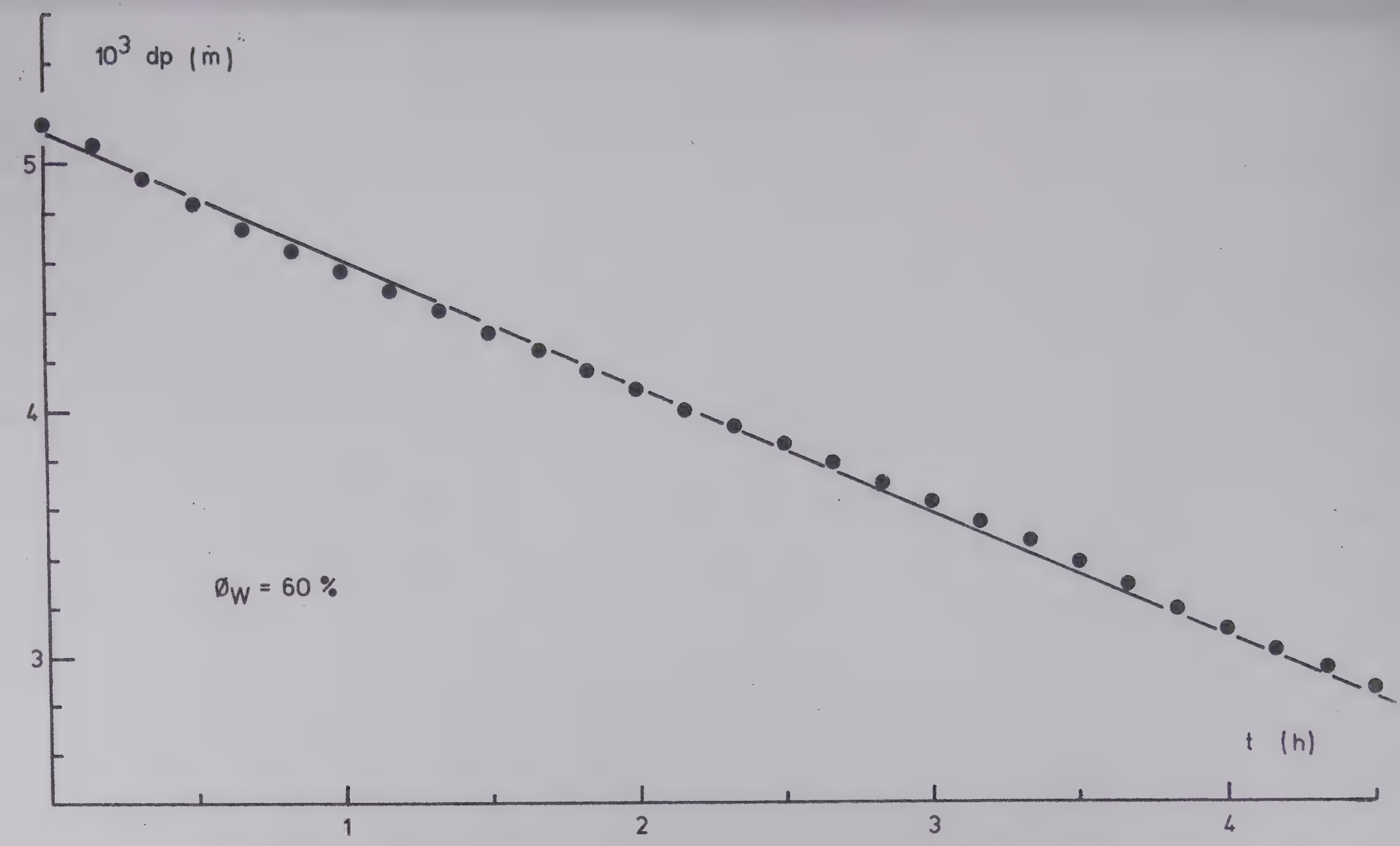


Fig 3-8 Evolution du diamètre

3-1-2 - Test de la méthode expérimentale

Avant d'entreprendre l'étude systématique, nous avons testé les techniques expérimentales en dissolvant une charge de 1000 particules sphériques, toutes de même diamètre ($5,2\ 10^{-3}$ m), fabriquées par compression de poudre d'acide benzoïque pur dans une solution de cet acide à la concentration de 200 mg/l. La vitesse du liquide de fluidisation est de $5,2\ 10^{-2}$ m/s.

Le coefficient de transfert est déterminé à partir de la relation II-4. L'évolution de la concentration en acide benzoïque dans la phase liquide permet de déterminer la masse dissoute (Δ m) pendant l'intervalle de temps Δt, que nous avons choisi égal à 4 mn, et de la moyenne logarithmique du potentiel d'échange. Le diamètre des particules aux instants t et t + Δt, obtenu par interpolation linéaire entre les diamètres initial et final, permet de déterminer l'aire moyenne d'échange. Les résultats de l'évolution du coefficient de transfert au cours de l'expérience, rassemblés dans le tableau III-2, montrent que les valeurs du coefficient se situent autour d'une valeur moyenne égale à $4,30\ 10^{-5}$ m/s. L'écart entre les valeurs expérimentales et la valeur moyenne du coefficient de transfert est de l'ordre des incertitudes de nos déterminations. Nous mettons donc en évidence que lors de la dissolution de particules d'acide benzoïque pur, le coefficient de transfert reste constant.

TABLEAU III-2

Temps (s)	$\overline{k_c}\ 10^{+5}$ (m/s)
0	
4	4,33
8	4,27
12	4,23
16	4,35
20	4,31

Par bilan sur la phase solide, le coefficient obtenu est de $4,52\ 10^{-5}$ m/s, soit un écart relatif de 5 %. La valeur du coefficient déduite de la relation de TOURNIE est : $4,86\ 10^{-5}$ m/s.

L'écart observé de 11,5 % n'est pas significatif étant donné les erreurs qui affectent nos déterminations expérimentales et la précision de la corrélation de TOURNIE.

Nous pouvons donc conclure que les deux techniques expérimentales, par mesure de la concentration du liquide, puis par pesée du solide, fournissent des résultats cohérents qui, par ailleurs, sont en accord avec les données de la littérature.

3-2 - ETUDE EXPERIMENTALE ET RESULTATS.-

3-2-1 - Etude expérimentale

3-2-1-1 - Domaine des variables exploré

Les expériences ont été conduites en faisant varier les paramètres suivants :

- la vitesse de circulation du liquide entre 6,8 et 21,3 10^{-2} m/s de manière à couvrir l'intervalle de degré de vide initial de 0,60 à 0,87 ;

- la fraction massique d'acide benzoïque, soit : 0,8 ; 0,6 ; 0,4 et 0,2. Les masses volumiques respectives de ces mélanges sont : 1403, 1511, 1663 et 1823 kg/m^3, ce qui conduit à une variation du nombre de masse volumique (Mv) de 0,40 à 0,82 ;

- la température est restée constante et égale à 25 $\pm$ 0,1°C ; la viscosité de la solution et le coefficient de diffusion, à cette température, sont donnés dans le chapitre 2 ;

- une approche a été tentée sur l'influence du diamètre des particules pour les particules ayant une fraction massique en acide benzoïque de 0,80 et 0,60 ;

- la durée des expériences a été limitée à 90 mn.

3-2-1-2 - Incertitudes des déterminations expérimentales

Il importe avant d'entreprendre l'expérimentation systématique et l'analyse des résultats, d'estimer l'incertitude avec laquelle ils sont obtenus.

La vitesse de circulation du fluide est connue avec une imprécision d'environ 2 %.

L'incertitude sur le produit $\overline{k_c\ Ap}$ peut être estimée à partir de l'équation (2-4) et de l'imprécision avec laquelle les diverses grandeurs intervenant dans celle-ci sont déterminées. Cette incertitude est de 7 % environ.

Quant à l'incertitude sur $\overline{k_c}$, elle est estimée à 10 % environ.

3-2-2 - Résultats expérimentaux

Les expériences effectuées sont présentées dans les tableaux 5 à 8 donnés dans l'annexe.

Pour les fractions massiques de 80, 60, 40 et 20 % étudiées, les figures III-9 à III-13 présentent les évolutions de $\overline{k_c\ Ap}$ et de $\overline{k_c}$ en fonction du temps pour les diverses vitesses du liquide de fluidisation.

En ce qui concerne les évolutions du produit $\overline{k_c\ Ap}$ en fonction du temps, présentées sur la figure III-9, nous constatons qu'après une étape initiale, pour toutes les fractions massiques en produit soluble étudiées, le produit $\overline{k_c\ Ap}$ décroît d'autant plus rapidement que la fraction massique est petite. Pendant la période initiale, seule la courbe relative à la fraction massique 80 % en acide benzoïque commence par croître. De plus nous observons, qu'après un temps plus ou moins long, la pente des courbes $\overline{k_c\ Ap} = f(t)$ devient constante. Enfin, la seule expérience menée sur le mélange à 20 % en masse d'acide benzoïque, montre que très rapidement le flux de matière tend vers zéro.

Si nous observons maintenant sur les figures III-10 à III-12 les courbes représentant les évolutions du coefficient de transfert en fonction du temps, nous constatons que, hormis celle relative au mélange à 80 % en masse de produit soluble, les courbes décroissent puis atteignent une valeur constante. Par contre, pour le mélange à 80 % en masse, le coefficient de transfert augmente avant d'atteindre le palier.

Nous pouvons noter, sur la figure III-9, pour le produit $\overline{k_c}\ Ap$ et sur les figures III-10 à III-12, pour $\overline{k_c}$, la faiblesse de l'influence de la vitesse du liquide sur le transfert de matière.

Dans le cas du solide constitué d'un mélange à 80 % en acide benzoïque, nous avons fait varier le diamètre initial des particules. Nous pouvons noter sur la figure III-10 que les changements de diamètre n'ont pas d'influence sur le coefficient de transfert de matière.

En tenant compte de ces constatations,et afin de comparer entre elles les évolutions du coefficient de transfert en fonction du temps pour les diverses fractions massiques d'acide benzoïque étudiées, nous les présentons sur la figure III-13, chaque valeur constituant une moyenne des résultats obtenus, toutes vitesses et diamètres initiaux confondus. A l'instant initial, la valeur du coefficient de transfert est d'autant plus élevée que la fraction en masse d'acide benzoïque est faible. Par la suite, le phénomène s'inverse et les valeurs du coefficient de transfert sur les paliers sont d'autant plus élevées que la fraction massique du produit soluble est grande. Notons que pour le mélange à 20 % en masse d'acide benzoïque le transfert tendant rapidement vers zéro, le temps d'expérience a été réduit à 30 mn.

Afin de s'assurer que le coefficient de transfert restait bien constant au cours de la dissolution après la période initiale,nous avons entrepris trois nouvelles expériences sur des mélanges à 60 % en masse d'acide benzoïque,mais pour des temps de dissolution très longs (supérieurs à 3 heures),et en choisissant un autre diamètre initial des particules et d'autres vitesses du fluide que ceux déjà étudiés. Nous présentons les résultats sur la figure III-14.

Nous constatons effectivement qu'après une phase initiale de variation, le coefficient de transfert de matière demeure constant dans le temps.

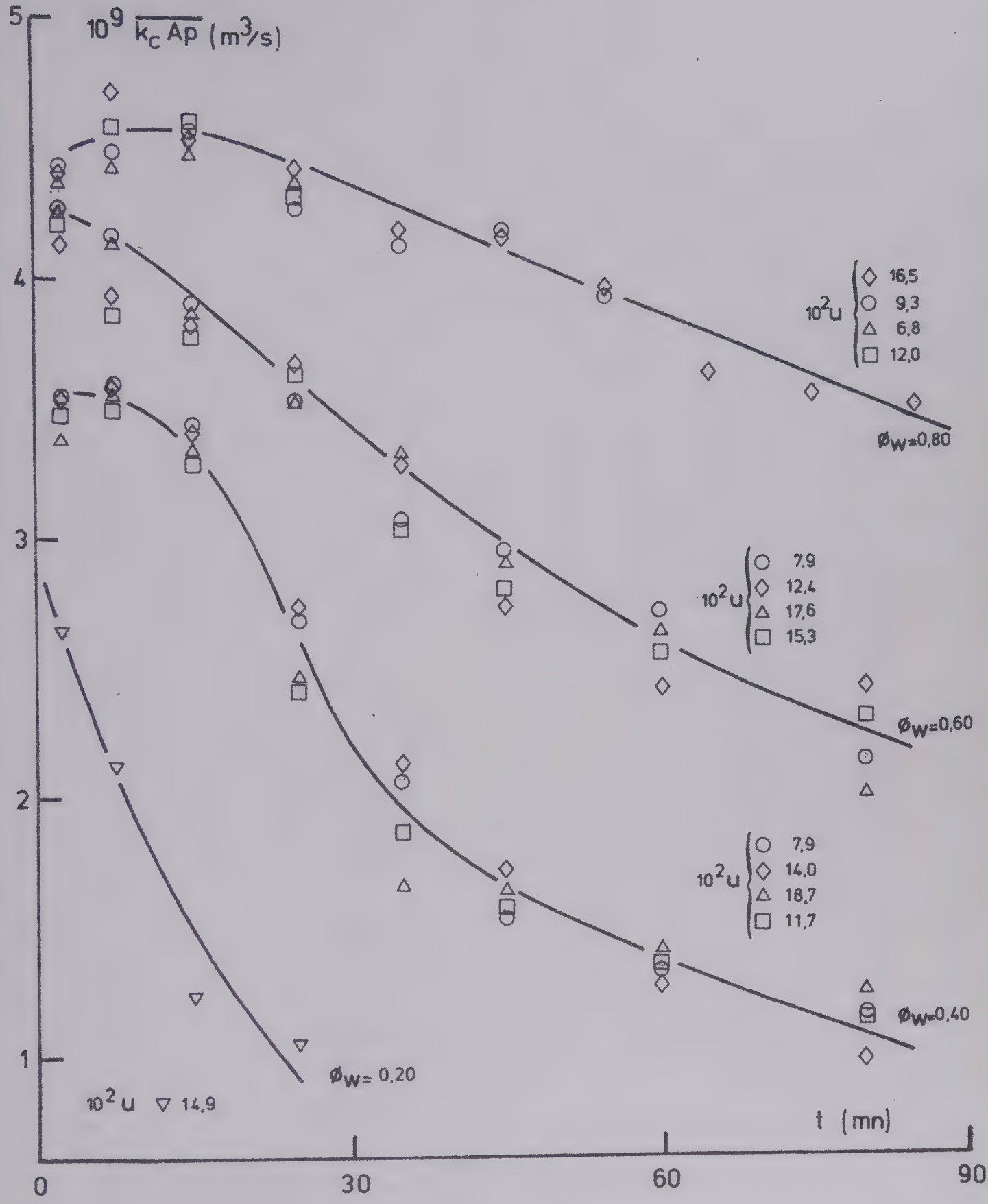


Fig 3-9 Evolutions du produit $\overline{k_c.Ap}$

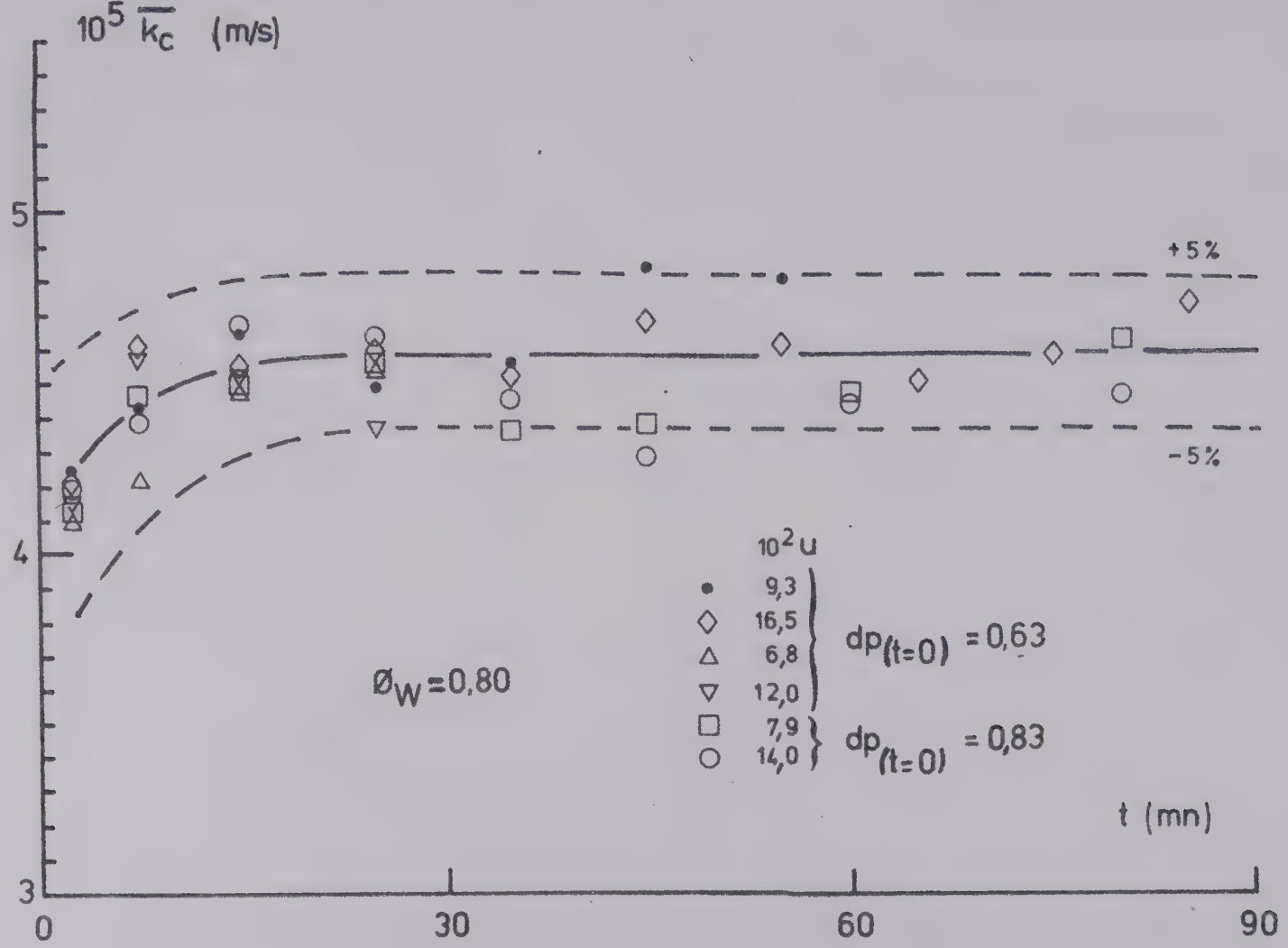


Fig 3-10

Evolutions du coefficient de transfert

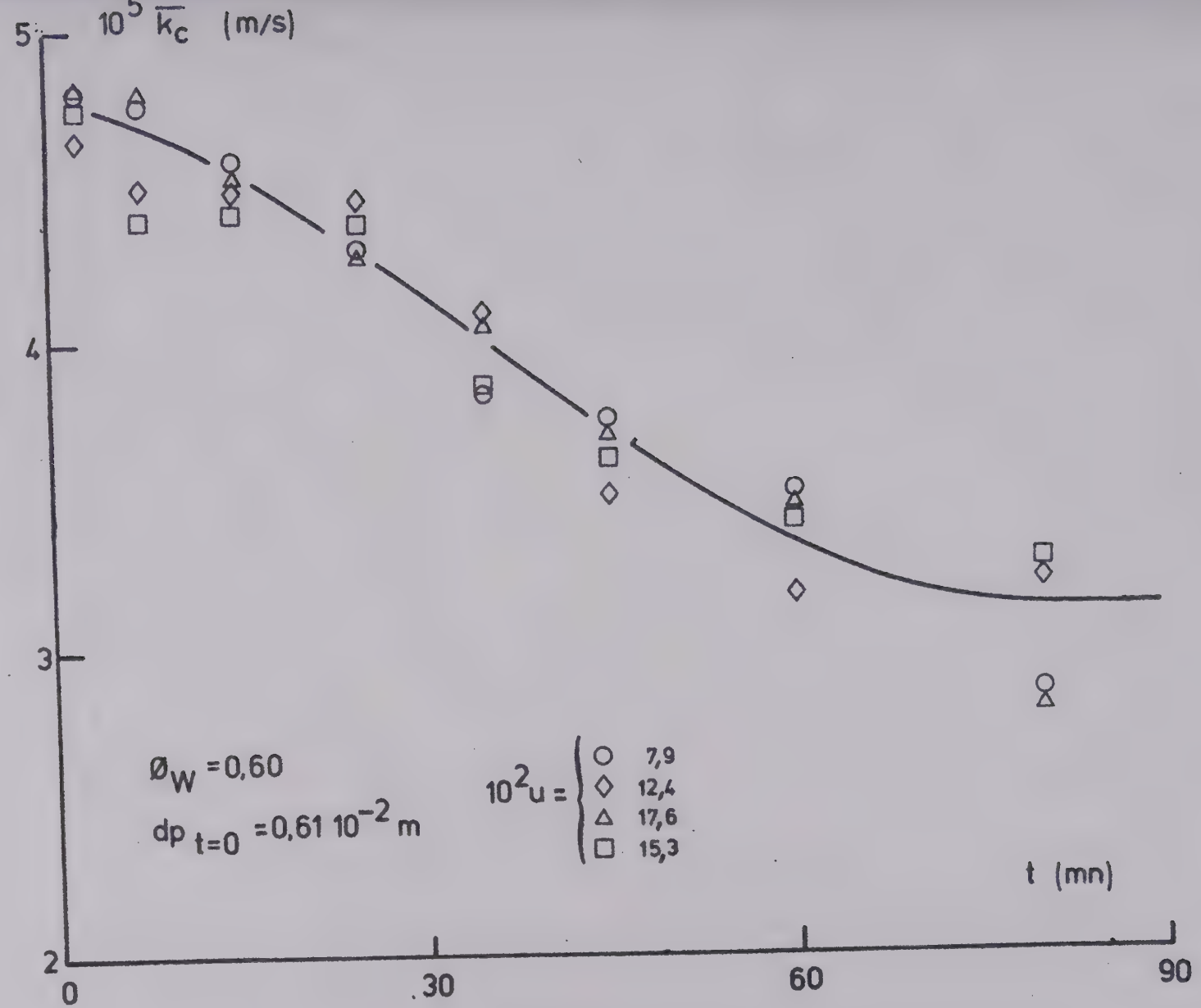
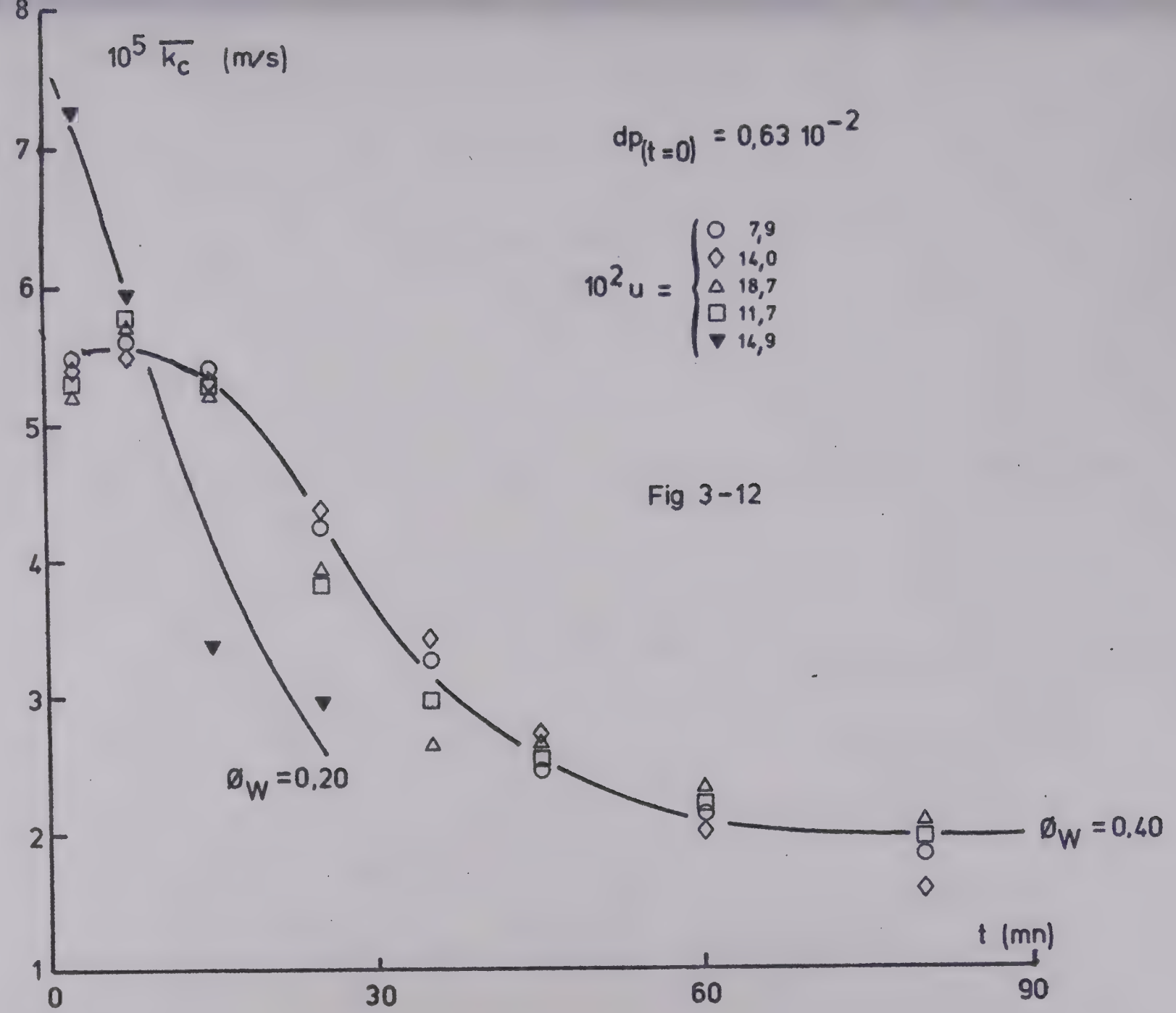


Fig 3-11

Evolutions du coefficient de transfert



Evolutions du coefficient de transfert

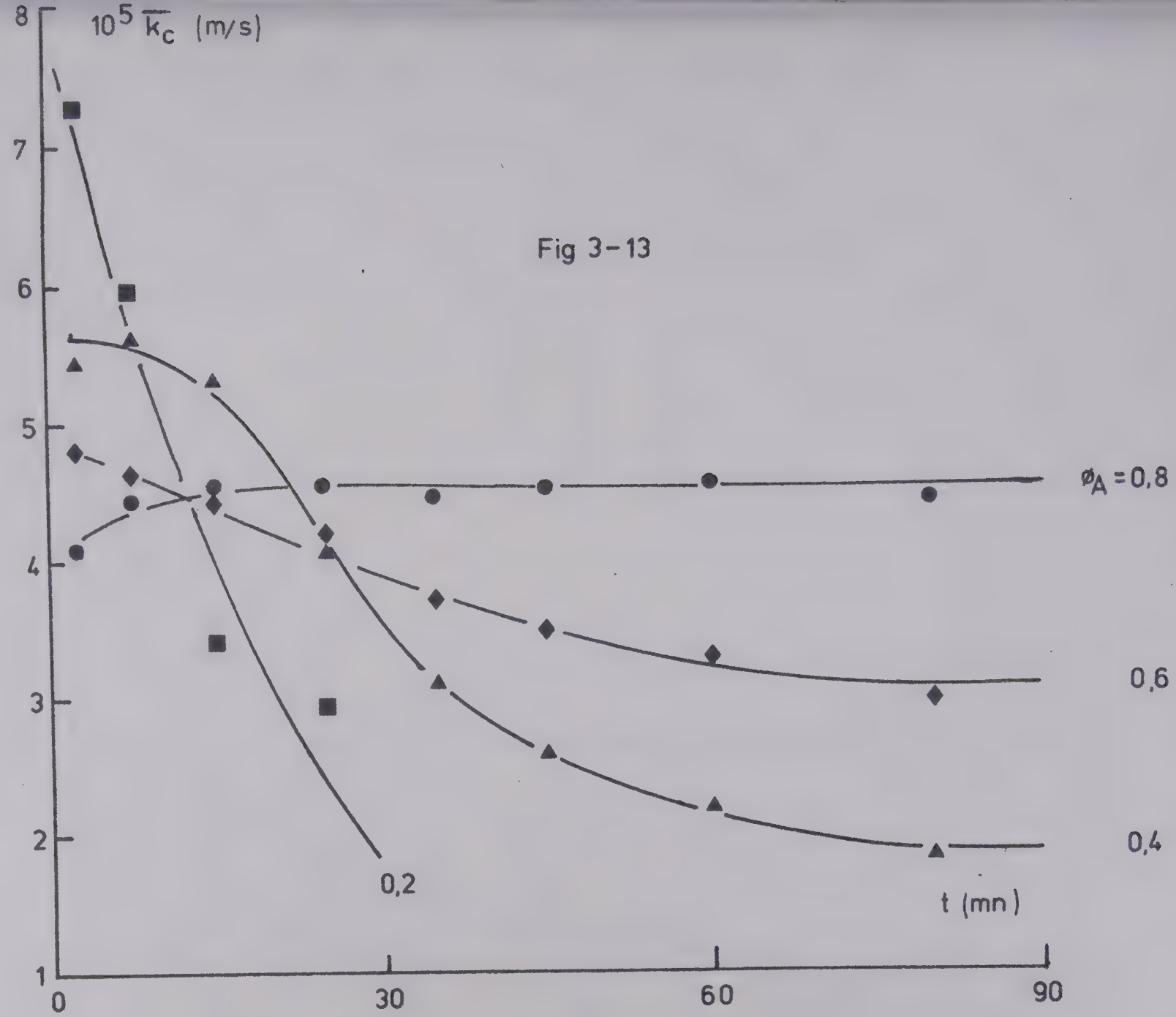


Fig 3-13

Evolutions du coefficient de transfert

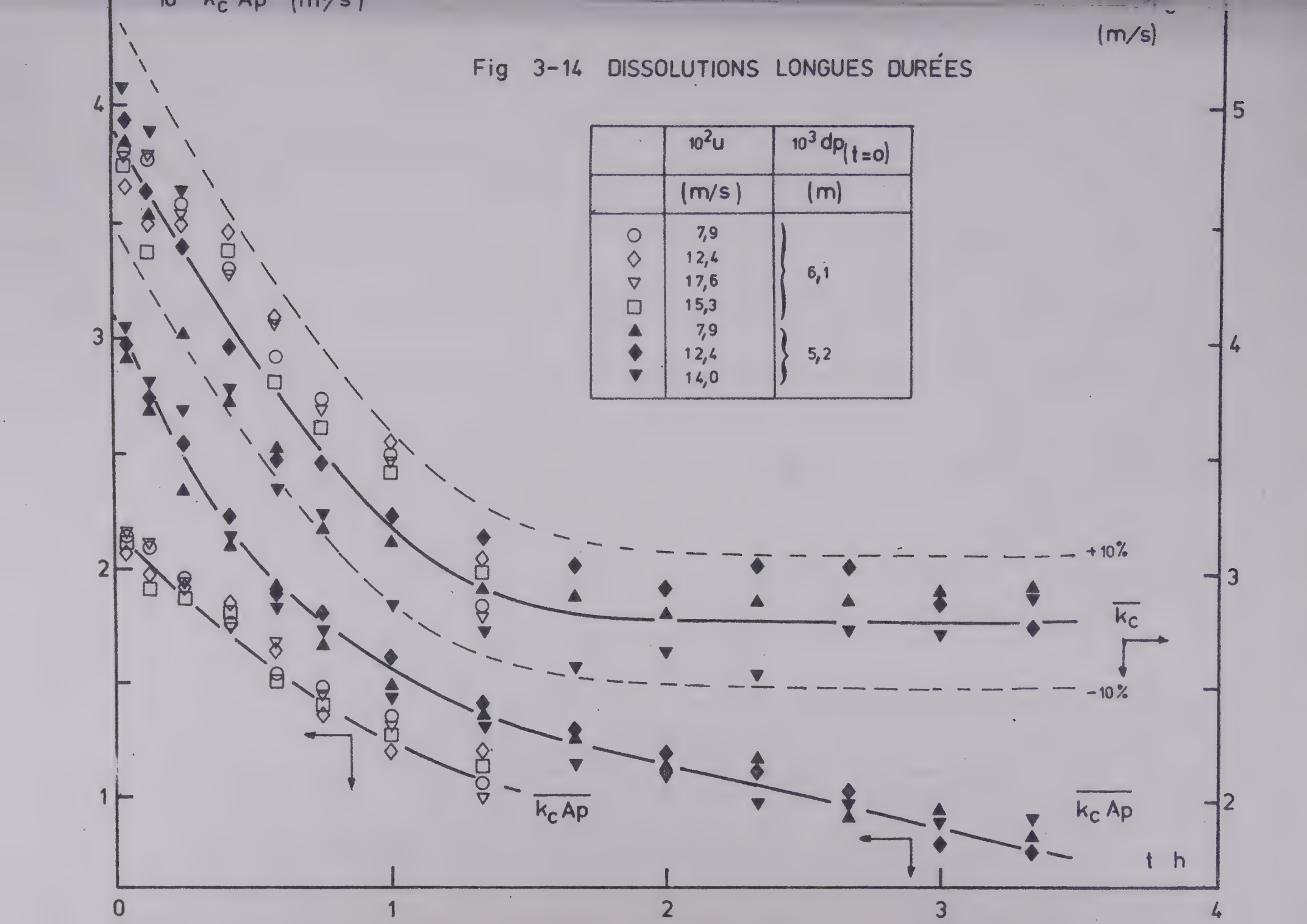


Fig 3-14 DISSOLUTIONS LONGUES DURÉES

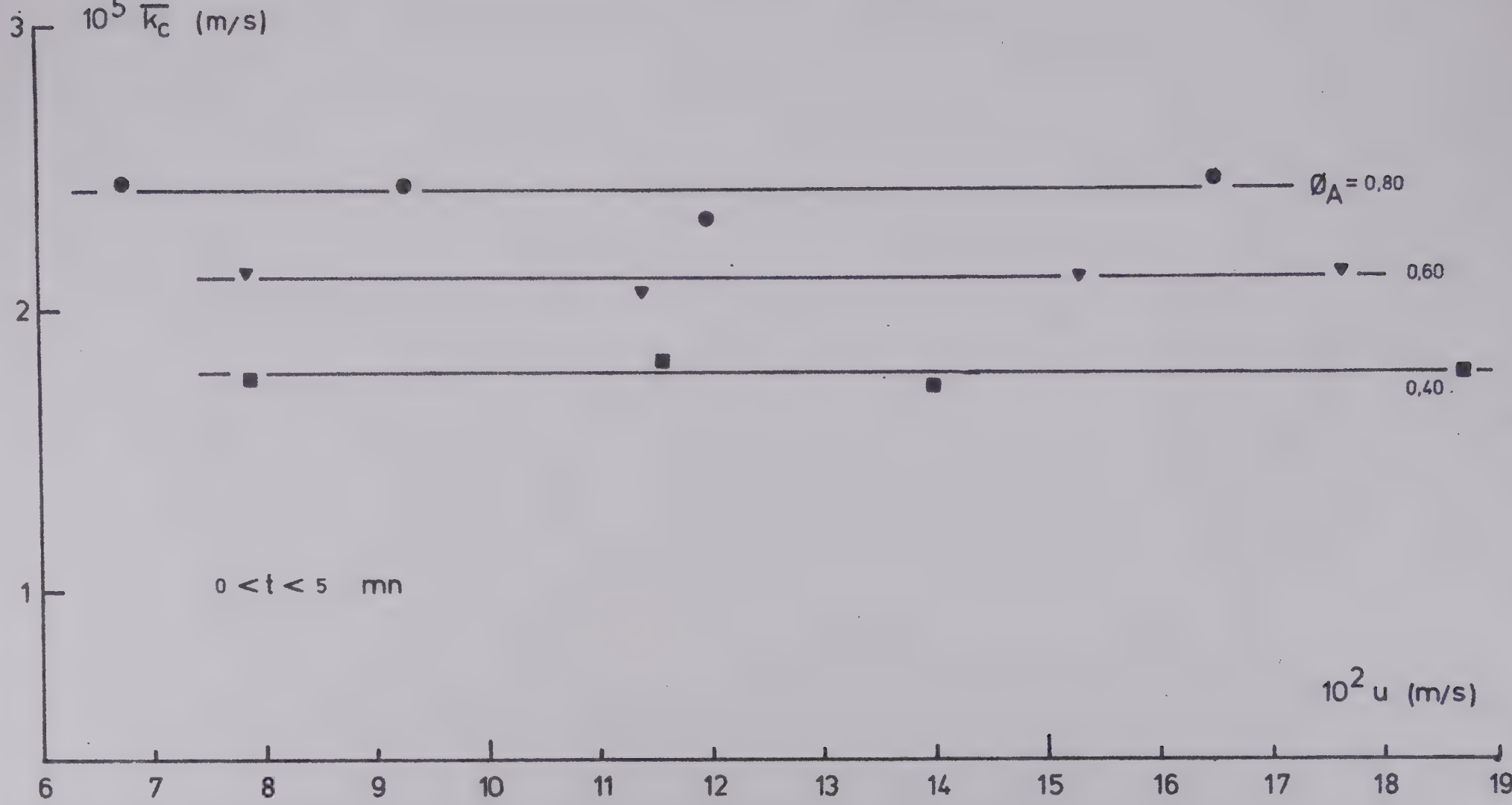


Fig 3-15 INFLUENCE DE LA VITESSE

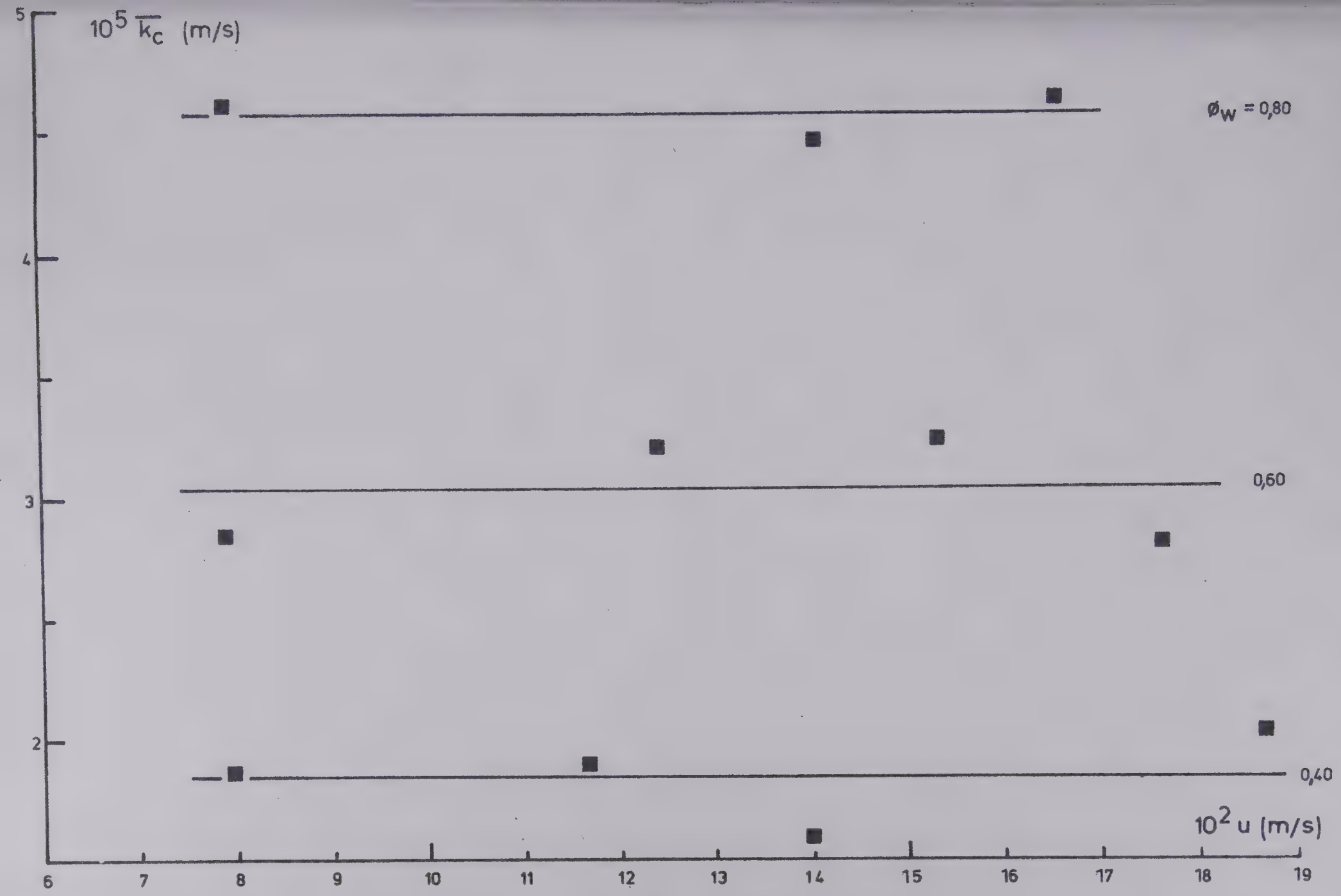


Fig 3-16 INFLUENCE DE LA VITESSE (70<t< 90 mn)

Enfin l'indépendance du coefficient de transfert à la vitesse du fluide et au diamètre des particules se confirme.

3-3 - ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS.-

3-3-1 - Influence de la vitesse du fluide

Nous avons déjà noté que la vitesse du liquide exerce une influence faible sur le transfert de matière, inférieure à la marge d'erreur des déterminations expérimentales. Pour bien mettre en évidence ce fait nous présentons sur les figures III-15 et III-16, les variations avec la vitesse de valeurs remarquables du coefficient de transfert, soit valeurs initiales, soit valeurs sur le palier ($t > 20$ mn) pour divers solides.

Nous constatons à nouveau que l'influence de la vitesse du fluide est inférieure à l'incertitude expérimentale. Ce résultat étend le domaine de validité des conçlusions enregistrées par TOURNIE[22] et RIBA[21] lors des études de transfert à la surface de particules sphériques, toutes de même diamètre, non rugueuses et totalement actives vis-à-vis de ce transfert.

3-3-2 - Influence du diamètre des particules

Nous devons distinguer deux éléments en ce qui concerne l'influence du diamètre des particules sur le transfert de matière.

Le premier élément concerne l'influence du diamètre des particules au cours de la dissolution, après la phase initiale de transfert. Nous avons constaté, au cours de la dissolution d'une charge de particules de même diamètre initial, dès que le palier est atteint, que le coefficient de transfert est, dans le domaine de variations étudié, indépendant du diamètre des particules. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure III-17, l'évolution du coefficient de transfert en fonction du diamètre lors de la dissolution de particules ayant une fraction massique de 60 % en acide benzoïque.

Le second élément de discussion concerne l'influence du diamètre initial de la charge de particules sur l'évolution dans le temps du transfert de matière. Nous avons déjà noté que celle-ci est faible, de l'ordre de l'incertitude de nos déterminations expérimentales (fig. III-10).

Ici aussi nous confirmons et étendons le domaine de validité d'observations déjà effectuées par TOURNIE[22] puis RIBA[21] dans le cas de particules entièrement actives. Pour un couple solide-liquide et une composition des particules donnée , l'évolution dans le temps du coefficient de transfert de matière pourrait être représentée, à température donnée, par une courbe unique.

3-3-3 - Influence de la fraction massique du soluté à l'instant initial de l'extraction

Rappelons que nous avons déjà étudié la phase initiale de l'extraction où le transfert s'effectue à partir d'une surface sphérique dont la seule particularité est de comporter des fractions actives constituées ici par les effleurements de grains d'acide benzoïque et des fractions inactives correspondant aux grains de soufre. La première étude a été réalisée à l'aide d'une technique électrochimique,et a montré que le coefficient de transfert augmente quand la fraction d'aire active diminue en raison de l'importance croissante du phénomène de relaxation de diffusion devant les zones inactives.

Il est intéressant de noter qu'avec une technique différente, par dissolution, un système de propriétés physiques différentes , une géométrie et une distribution des aires actives et inactives, mal connue mais certainement différente de celles simulées en électrochimie, nous obtenons un résultat qualitativement identique : le coefficient de transfert augmente quand la fraction d'aire active ou la fraction d'acide benzoïque dans le solide diminue.

D'un point de vue quantitatif maintenant, la relation générale que nous avons établie à l'issue de l'analyse électrochimique nous permet d'effectuer la comparaison qui est présentée sur la figure III-18 ; nous avons représenté les variations de $\overline{k_c}/Mv^{0,37}\,)^{0,33}\,Sc^{-0,66}$ en fonction de ϕ_A. Nous observons que les

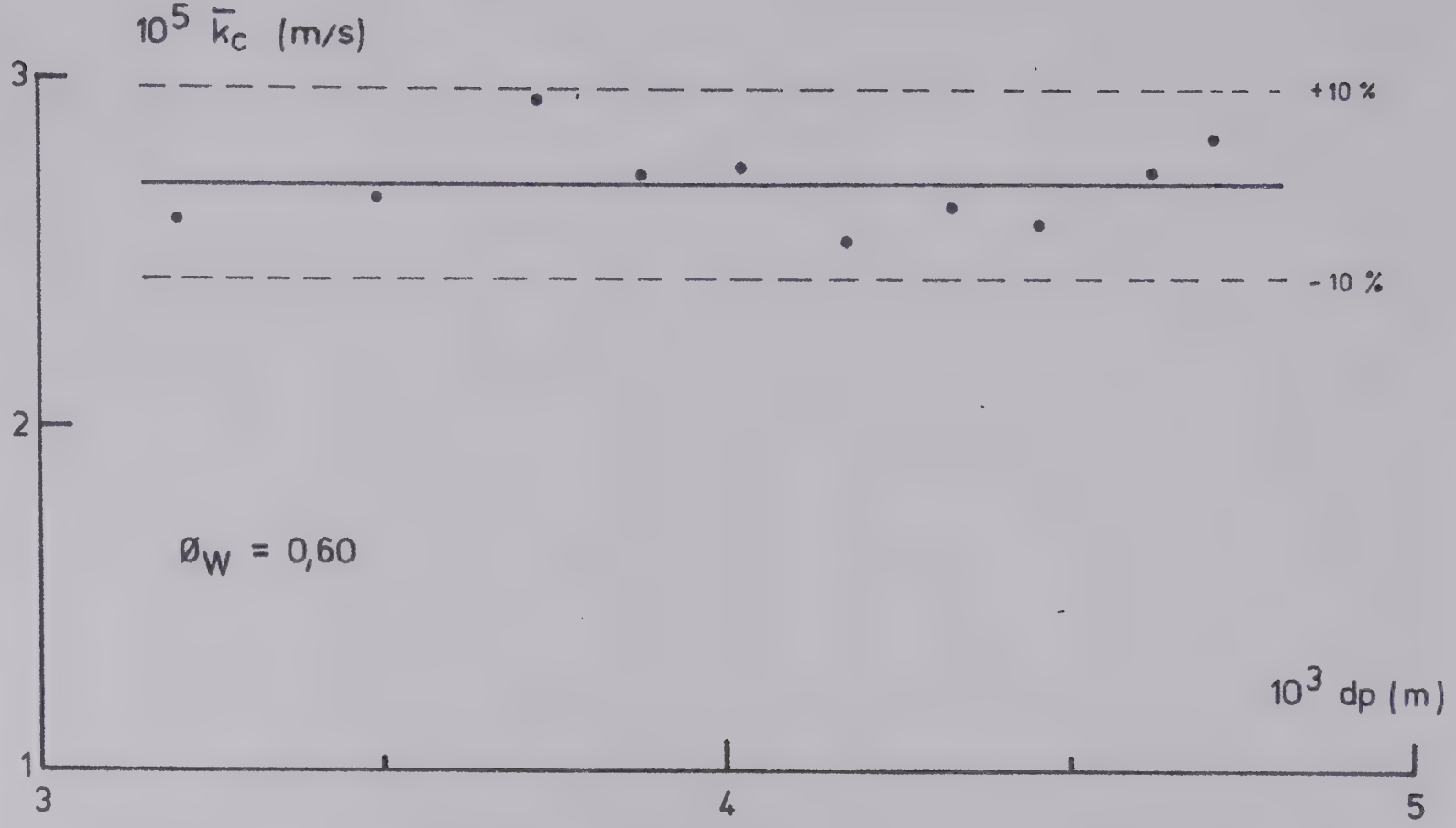


Fig 3- 17 INFLUENCE DU DIAMETRE DES PARTICULES

données obtenues par dissolution, quoique systématiquement plus élevées que celles correspondant à l'électrochimie, mettent en évidence un accord satisfaisant étant donné les différences de techniques mises en oeuvre. L'écart maximum observé entre les points expérimentaux et calculés est de : 8,3 %.

Ainsi la relation de corrélation que nous avons établie par voie électrochimique, fournit un ordre de grandeur satisfaisant du coefficient de transfert à l'instant initial lors d'expériences de dissolution de particules composites. De plus ces résultats apportent une confirmation de l'influence secondaire de la forme et de la répartition des aires d'échange.

3-3-4 - Proposition d'interprétation qualitative des évolutions temporelles du coefficient de transfert de matière

On peut tenter de suggérer des interprétations des évolutions temporelles du coefficient de transfert, en s'appuyant sur la description qualitative des phénomènes mis en jeu au cours de l'extraction. Rappelons qu'il existe deux situations du transfert de matière : l'une correspond à l'instant initial de l'extraction et nous venons de la décrire, l'autre correspond à la suite de la dissolution et implique un transfert entre un liquide et une surface rugueuse, partiellement active se déformant au cours du temps.

Ainsi, à l'instant initial, le seul phénomène à prendre en compte est la relaxation de diffusion, ce qui explique que le coefficient de transfert est d'autant plus élevé que la fraction massique et donc la fraction d'aire active sont faibles.

Par la suite, les affleurements de produit soluble se creusent, ce qui peut conduire à l'arrachement de parties insolubles, c'est-à-dire de grains de soufre. Cependant le phénomène est différent suivant la proportion d'acide benzoïque présent dans les particules. En effet, pour des particules comportant 80 % d'acide, les grains de soufre constituent une phase dispersée qui est facilement arrachée dès que l'acide benzoïque qui l'entoure est dissous. Ainsi, et cela est nettement mis en évidence sur la photographie présentée sur la figure III-18, le transfert a lieu à partir d'une surface d'acide benzoïque présentant par endroits des aspérités de soufre.

Nous avons alors examiné, dans la littérature, certains travaux relatifs à l'influence de la rugosité sur le transfert de matière[33-35] ; bien que souvent contradictoires, ils montrent que le transfert de matière peut, dans certains cas, être augmenté. C'est une telle augmentation du coefficient de transfert que nous observons lors de la dissolution de ces mélanges à forte teneur en acide benzoïque.

A l'opposé, pour des particules de fraction massique 20 % en produit soluble, comme le montre la figure III-18, l'acide benzoïque est dispersé au sein d'une phase continue constituée de soufre. Dès que les parties d'acide présentes en surface sont dissoutes, le transfert de matière s'arrête car il n'y a pas continuité de la phase soluble et que le départ de soufre par érosion est impossible. Le transfert de matière s'effectue entre des affleurements qui se creusent de plus en plus, la résistance au transfert augmente et donc le coefficient de transfert diminue, puis tend vers zéro.

Pour les fractions massiques d'acide benzoïque intermédiaires (60 et 40 %) nous observons que, la phase soluble étant en proportion de plus en plus faible, le départ de parties non solubles devient de plus en plus difficile. Le transfert s'effectue donc au niveau de surfaces situées le plus souvent au fond de pores ou cavernes de plus en plus profonds.

Evidemment ces cas de fractions massiques intermédiaires sont les plus difficiles à interpréter, car de nombreux phénomènes interviennent simultanément.

Il nous semble cependant que ces quelques éléments de description, appuyés par les enregistrements photographiques que nous présentons (fig. III-18), permettent de rendre compte au plan qualitatif des évolutions temporelles observées pour le coefficient de transfert de matière.

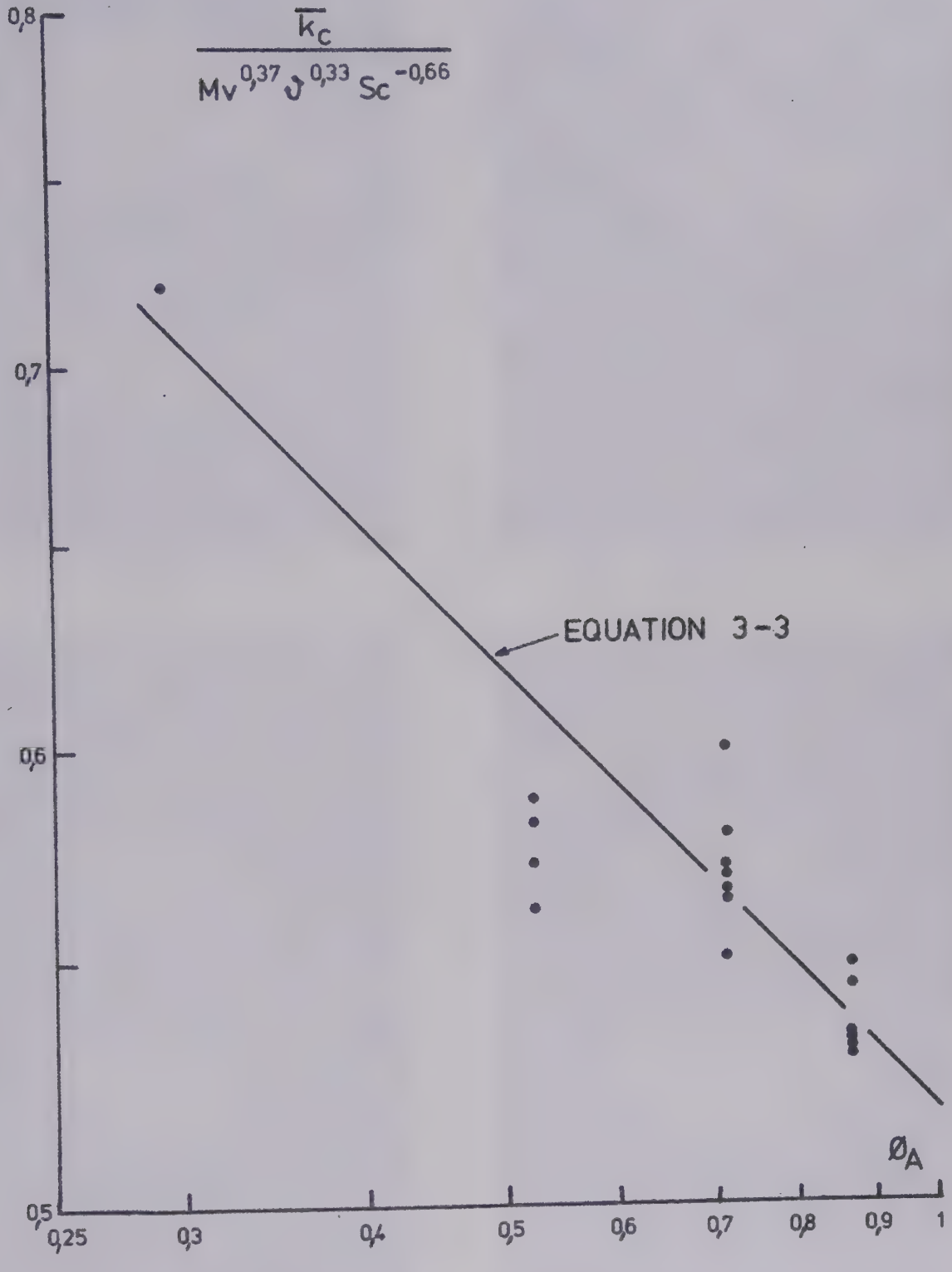
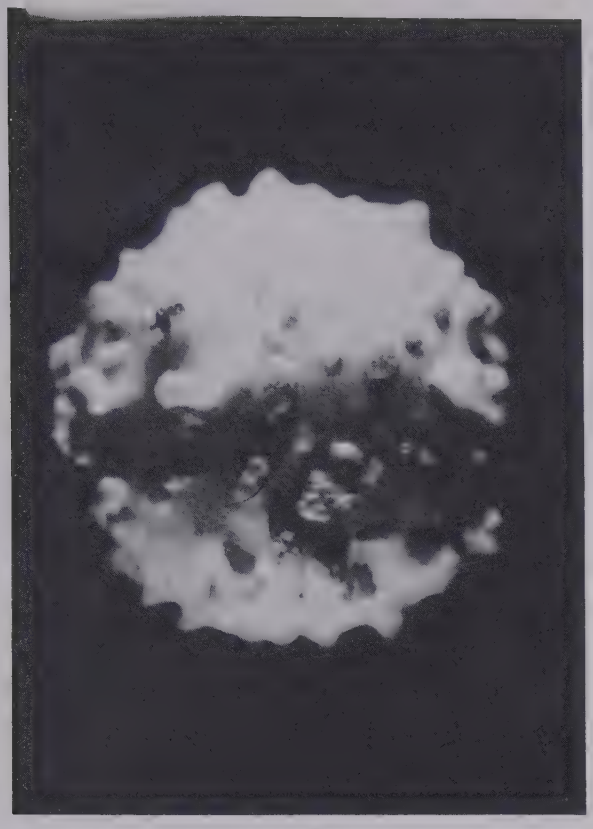


Fig 3-18 INSTANTS INITIAUX DES EXTRACTIONS



$Ø_W$ = 0,80

$Ø_W$ = 0,60

$Ø_W$ = 0,40

$Ø_W$ = 0,20

Fig 3-19 Photographies des particules après dissolution

3-4 - CONCLUSIONS.-

L'étude de la dissolution de particules composites a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- Le transfert de matière à l'instant initial de la dissolution augmente quand la fraction d'aire active diminue. Quantitativement, les données obtenues peuvent être calculées, avec une bonne approximation, à partir de la relation de corrélation déterminée lors de l'étude par voie électrochimique. La géométrie précise des aires d'échange a donc une influence secondaire sur le transfert de matière.

- Lorsque l'extraction se poursuit, divers phénomènes tels que la relaxation de diffusion, l'arrachement de parties de matrice inerte et la déformation de la surface, interviennent simultanément sur le transfert de matière rendant toute interprétation quantitative délicate. Cependant, nous avons observé qu'après une étape transitoire, le coefficient de transfert gardait une valeur constante même pour des expériences de très longue durée .

- Au cours de toutes nos études, nous avons fait varier la vitesse du liquide de façon à couvrir un large domaine de degré de vide pour les couches fluidisées. Nous avons pu constater que la vitesse avait une influence faible sur le transfert de matière, de l'ordre de l'incertitude de nos déterminations.

- En ce qui concerne l'influence du diamètre des particules sur le transfert de matière, nous avons observé qu'après la phase initiale, le coefficient de transfert de matière devient indépendant du diamètre des particules qui diminue au fur et à mesure que la dissolution s'effectue.

Nous avons montré, en outre, que les évolutions temporelles enregistrées sont sensiblement indépendantes du diamètre initial des particules constituant la charge.

4 - CONCLUSIONS GENERALES.-

Les premières manipulations que nous avons effectuées nous ont permis de distinguer deux étapes dans la dissolution des particules composites que nous avons choisi d'étudier.

La première étape qui correspond à l'instant initial de l'extraction met en jeu un transfert de matière entre la surface de particules partiellement actives et un liquide. Pour quelques cas simples de géométrie des aires actives, nous avons tenté d'appréhender la nature du problème en utilisant une technique électrochimique. Les résultats montrent qu'il apparaît un phénomène de relaxation de diffusion, qui tend à augmenter le coefficient de transfert de matière. Cette augmentation est d'autant plus grande que la fraction d'aire active diminue, la géométrie des éléments d'aire active et leur distribution présentant une influence secondaire. Ces résultats sont confirmés lors des études par dissolution.

La deuxième étape qui concerne l'évolution dans le temps de l'extraction met en jeu des phénomènes complexes tels que la déformation de la surface de la particule, l'arrachement de particules de soufre inactives et enfin la relaxation de diffusion.

Nous retiendrons des données expérimentales que le coefficient de transfert subit une évolution initiale dont l'allure dépend de la composition du solide. Ce coefficient de transfert tend ensuite vers une valeur constante ; nous avons vérifié cette constance au cours d'expériences de longue durée.

L'interprétation des phénomènes observés est délicate car plusieurs phénomènes complexes, que nous avons déjà cités, interviennent simultanément : relaxation, déformation de la surface, départ de soufre. Cette complexité interdit aujourd'hui que l'on puisse proposer toute méthode de calcul prévisionnel de la cinétique du transfert à partir de la connaissance de la composition du solide.

Un résultat très intéressant concerne alors la faible influence de la vitesse du fluide sur le coefficient de transfert. Ce résultat, qui avait déjà été mis en évidence dans le cas de la dissolution de particules sphériques non rugueuses et totalement actives, semble constituer une propriété caractéristique des couches fluidisés par les liquides. Ainsi, dans le cas d'une opération d'extraction, une seule expérience en laboratoire fournirait la valeur du coefficient de transfert valable pour toute la gamme des vitesses correspondant à l'état fluidisé.

o

o o

- CHAPITRE 4 -

PROPRIETES DU TRANSFERT DE MATIERE
LORS DE L'EXTRACTION EN PRESENCE D'UNE REACTION CHIMIQUE

—— o ——

1 - DISSOLUTION AVEC REACTION CHIMIQUE : PARTICULES TOTALEMENT ACTIVES

2 - DISSOLUTION AVEC REACTION CHIMIQUE : PARTICULES PARTIELLEMENT ACTIVES

3 - CONCLUSIONS

Après avoir étudié, dans le chapitre précédent, l'évolution du transfert de matière en l'absence de réaction chimique au cours de la dissolution de particules composites, nous allons entreprendre une étude analogue, mais en présence d'une réaction chimique et dans le cas d'une cinétique de réaction infiniment rapide.

Ainsi que nous l'avons déjà souligné au cours de l'analyse bibliographique (Chapitre 1), nous n'avons trouvé aucune étude, publiée à ce jour, relative à l'influence d'une telle réaction sur le transfert de matière entre des particules totalement solubles et un liquide en couche fluidisée ; bien sûr, il n'existe pas non plus d'information sur le cas plus complexe de l'attaque de particules composites.

Nous allons donc, dans un premier temps, déterminer les propriétés du transfert de matière en présence d'une réaction chimique infiniment rapide, en dissolvant dans des solutions de soude des particules d'acide benzoïque pur.

Ensuite, nous tenterons d'appréhender l'influence de cette réaction chimique sur le transfert de matière au cours du traitement des particules composites déjà étudiées dans le chapitre précédent.

1 - DISSOLUTION AVEC REACTION CHIMIQUE : PARTICULES TOTALEMENT ACTIVES.-

Nous allons donc examiner dans ce paragraphe le phénomène de dissolution de particules d'acide benzoïque pur dans des solutions de soude de diverses concentrations, en milieu fluidisé. Rappelons que l'acide benzoïque et la soude réagissent en solution pour former du benzoate de sodium et de l'eau, et que la vitesse de cette réaction acide-base est suffisamment importante pour qu'on puisse la considérer comme infiniment rapide devant les autres cinétiques qui régissent le phénomène de dissolution.

Rappelons aussi que nous avons présenté divers éléments théoriques ou expérimentaux relatifs à des dissolutions avec réaction chimique lors de l'analyse bibliographique (Chapitre 1). Nous redirons simplement ici qu'il est d'usage de définir un facteur de réaction

$$F_R = \frac{k^*}{k}$$

qui est égal au rapport du coefficient de transfert en présence d'une réaction chimique sur le coefficient de transfert en l'absence de réaction chimique.

1-1 - ETUDE EXPERIMENTALE.-

Les études menées dans le cas de la dissolution en l'absence de réaction chimique, ont mis en évidence la faible influence de la vitesse de circulation du liquide et du diamètre des particules sur le coefficient de transfert de matière. Ces résultats nous paraissant très intéressants, nous nous sommes attaché particulièrement à déterminer l'influence de ces deux variables dans le cas où la dissolution s'accompagne d'une réaction chimique infiniment rapide. La troisième variable examinée est la concentration en soude.

1-1-1 - Mode opératoire

Les techniques de mesure du débit de la solution de fluidisation, de la concentration en produit de la réaction et du diamètre des particules ont déjà été décrites au chapitre 2. Nous allons donc préciser ici comment, en fonction de la concentration en soude, est effectuée la mesure du coefficient de transfert de matière en couche fluidisée.

- Pour les faibles concentrations en soude ($\leqslant 10^{-2}$ N) et pour des temps de dissolution de l'ordre de 10 mn, la variation du diamètre des particules est relativement faible et l'on a choisi de mesurer des valeurs moyennes temporelles

du coefficient de transfert (équation II-5). La masse dissoute et le diamètre des particules sont déduits des pesées de la charge de particules en début et en fin d'expérience.

- Pour des concentrations en soude moyennes (10^{-1} à $4\ 10^{-1}$ N), le coefficient de transfert instantané est déduit de l'équation (II-3), le débit de matière est obtenu à partir des mesures de concentration en benzoate de sodium à la sortie de la couche (équation II-7). Le diamètre des particules est obtenu par technique photographique.

- Pour des fortes concentrations en soude ($> 4\ 10^{-1}$ N), les variations de la concentration en benzoate de sodium à la sortie de la couche sont trop rapides pour que nous envisagions de les suivre par une technique de prélèvement. Dans ce cas le coefficient de transfert est déduit de l'équation (II-5), et la masse dissoute obtenue à partir de la mesure des diamètres par technique photographique (équation II-6).

Rappelons enfin, que pour éviter la présence de benzoate de sodium en concentration trop importante au coeur de la couche fluidisée, nous avons travaillé en circuit ouvert. Ainsi la concentration en benzoate de sodium à l'entrée de la couche fluidisée est toujours nulle et la solution à la sortie rejetée.

1-1-2 - Domaine de variables opératoires exploré

Les expériences ont été conduites en faisant varier les paramètres de définition des couches fluidisées suivants :

- la vitesse de circulation du fluide entre 5,7 et 12,5 10^{-2} m/s de manière à couvrir l'intervalle de degré de vide de 0,61 à 0,89 ;

- le diamètre des particules entre 0,63 et 0,31 10^{-2} m.

La masse volumique des particules d'acide benzoïque est de 1298 kg/m^3.

La température a été fixée à 25 $\pm$ 0,1 °C.

La concentration en soude a varié entre 10^{-2} N et 6 10^{-1} N, ce qui permet de couvrir un domaine très vaste pour le rapport de la concentration en soude à la concentration saturante en acide benzoïque C_{Bo}/C_{AS} de 0,12 à 7,08. On peut remarquer dès maintenant, que le domaine de variation du rapport C_{Bo}/C_{AS} est très vaste, comparé, à celui habituellement retenu dans les travaux sur le transfert liquide-solide en présence d'une réaction chimique infiniment rapide effectués à ce jour.

1-1-3- Précision des déterminations expérimentales

La vitesse de circulation du fluide est connue avec une précision d'environ $\pm$ 2 %. Le diamètre des particules, déterminé par technique photographique, est connu à 0,6 % près en moyenne. L'incertitude sur la détermination de la concentration en benzoate est estimée à 2 % en moyenne.

La masse volumique des particules est connue avec une erreur très faible, inférieure à 0,1 %, que nous négligerons.

Ces différentes erreurs entraînent pour les divers coefficients de transfert les erreurs relatives suivantes :

- faible concentration en soude : $\dfrac{\Delta \overline{k_c^*}}{\overline{k_c^*}} \# 4\ \%$

- concentration moyenne en soude : $\dfrac{\Delta k_c^*}{k_c^*} \# 5{,}3\ \%$

- forte concentration en soude : $\dfrac{\Delta \overline{k_c^*}}{\overline{k_c^*}} \# 5{,}5\ \%$

1-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.-

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans les tableaux 8 à 11 dans l'annexe .

1-2-1 - Influence de la vitesse de circulation du liquide

Pour des concentrations en soude de 10^{-2} N et 10^{-1} N et des diamètres initiaux de 0,63 ; 0,58 et 0,50 10^{-2} m/s, nous avons fait varier la vitesse du liquide de fluidisation. Sur la figure IV-1 est représentée, en échelles logarithmiques, l'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction de la vitesse du fluide. Ces expériences montrent la très faible influence, de l'ordre de l'incertitude de mesure, de la vitesse du liquide sur le coefficient de transfert.

1-2-2 - Influence du diamètre des particules

Pour une vitesse de $10,5.10^{-2}$ m/s, et des concentrations molaires en soude de 10^{-1}, $2,5.10^{-1}$ et 4.10^{-1}, nous avons enregistré l'influence du diamètre des particules sur le coefficient de transfert de matière. Celle-ci est représentée, en échelles logarithmiques, sur la figure IV-2.

Nous constatons que l'influence du diamètre des particules sur le coefficient de transfert demeure faible.

Les techniques expérimentales retenues le permettant, nous avons suivi les évolutions du diamètre au cours des dissolutions. Ces évolutions sont représentées sur la figure IV-3. Les points expérimentaux se groupent autour de droites dont les pentes dépendent de la concentration en soude.

Nous avons également porté sur cette figure la droite représentant l'évolution du diamètre de particules identiques à celles étudiées, mais dissoutes dans l'eau, c'est-à-dire en l'absence de réaction chimique. Celle-ci est calculée à partir de l'équation de corrélation proposée par TOURNIE [22].

TABLEAU IV-1

Concentration molaire en soude (N)	Pente (m/s)	Pente à C_{BO} / Pente sans soude
0,1	$-1,66\ 10^{-5}$	7,12
0,25	$-3,58\ 10^{-5}$	15,36
0,4	$-5,00\ 10^{-5}$	21,46
0,6	$-7,80\ 10^{-5}$	33,47
0	$-2,33\ 10^{-6}$	1

Nous avons rassemblé dans le tableau IV-1 les valeurs des différentes pentes, correspondant aux concentrations en soude étudiées. En les comparant à celle obtenue dans le cas d'une dissolution sans réaction chimique, nous constatons que ces rapports sont voisins des facteurs de réaction déterminés pour les concentrations en soude correspondantes (voir paragraphe suivant).

1-2-3 - Influence de la concentration en soude ou influence de la réaction chimique

L'influence de l'existence d'une réaction chimique en phase liquide sur la cinétique du transfert est habituellement quantifiée par l'intermédiaire d'un terme appelé facteur de réaction F_R et égal au rapport des coefficients de transfert avec réaction chimique et sans réaction chimique.

Pour déterminer ce facteur de réaction nous avons utilisé la relation de TOURNIE[22] pour calculer les valeurs du coefficient de transfert de matière en l'absence de réaction chimique. Rappelons que les résultats de TOURNIE sont récents et ont été obtenus à partir d'expériences de dissolution d'acide benzoïque.

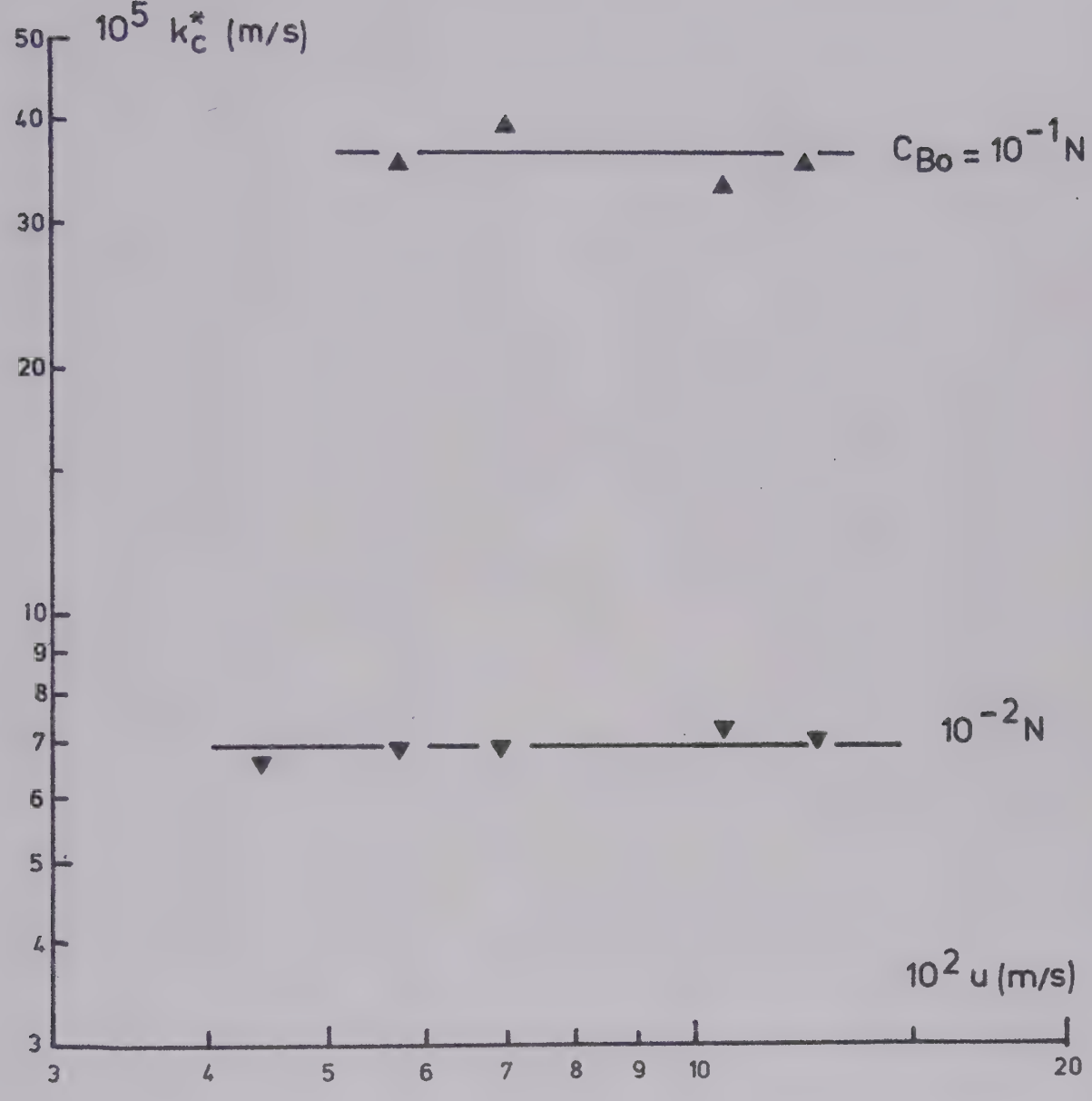


Fig 4-1 INFLUENCE DE LA VITESSE

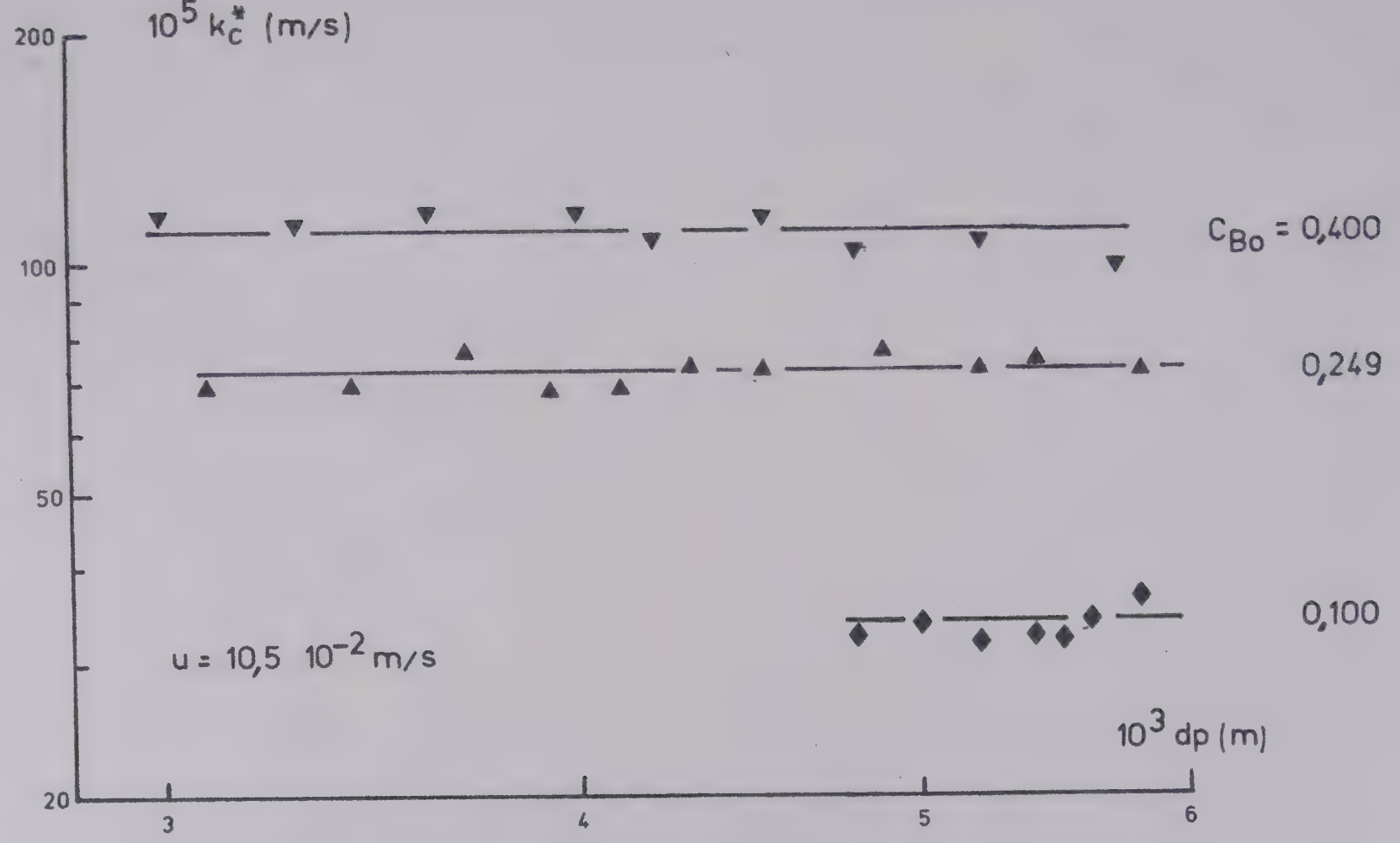


Fig 4-2 INFLUENCE DU DIAMETRE DES PARTICULES

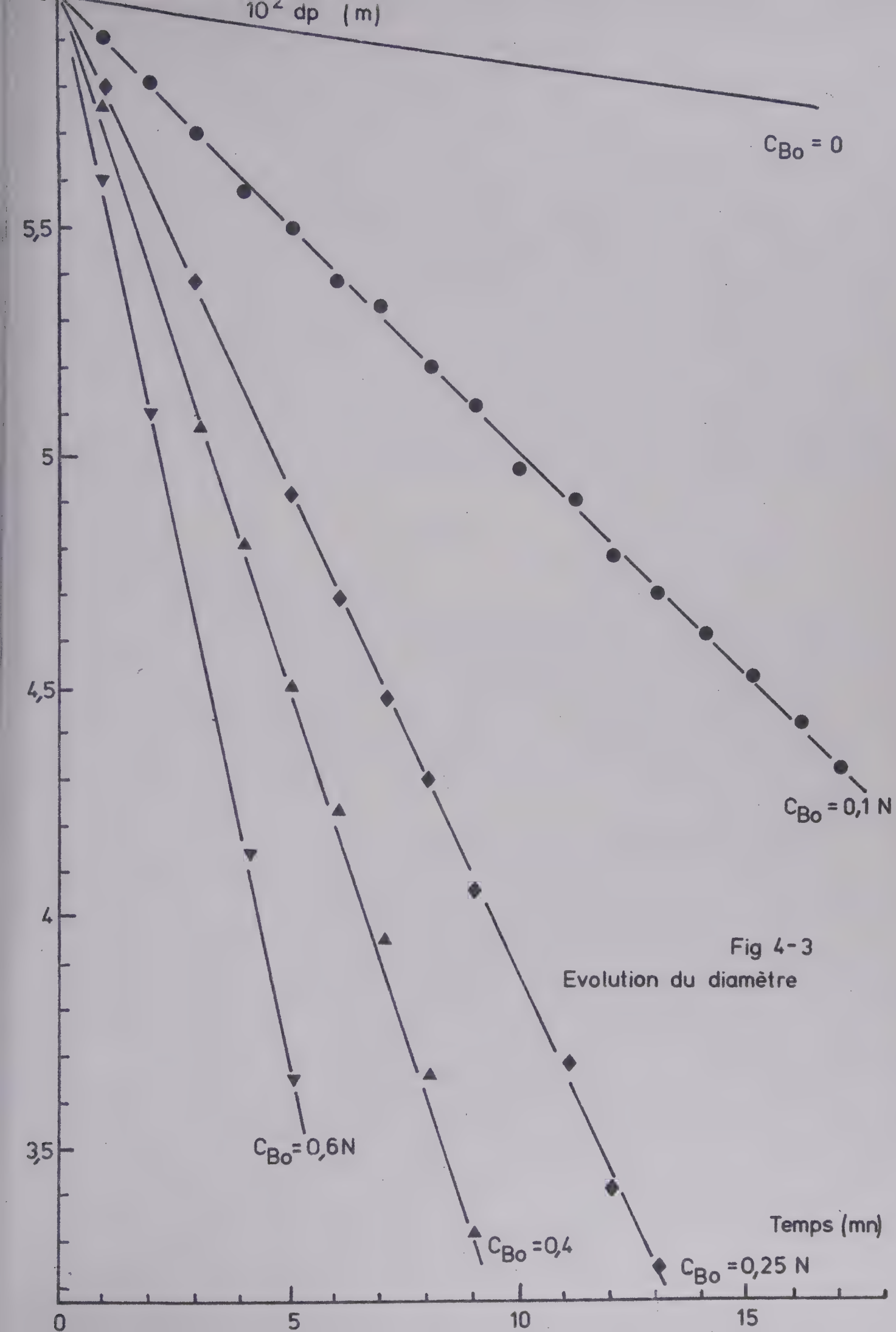


Fig 4-3
Evolution du diamètre

Nous constatons que, dans la gamme de concentrations en soude que nous avons étudiée, les valeurs du facteur de réaction varient de 1 jusqu'à 31,76 ce qui traduit une accélération très importante du transfert de matière. Comme aussi bien les résultats en l'absence de réaction chimique qu'en présence de réaction sont indépendants du débit de liquide, nous trouvons des facteurs de réaction qui ne dépendent pas des conditions hydrodynamiques.

Les variations du facteur de réaction en fonction du rapport $\frac{C_{Bo}}{C_{AS}}$ sont présentées, en échelles logarithmiques, sur la figure IV-4. Nous constatons que les valeurs du facteur de réaction se placent autour d'une droite moyenne de pente 0,72.

1-3 - DISCUSSION DES RESULTATS.-

L'influence de la vitesse du liquide de fluisisation sur le coefficient de transfert en présence de la réaction chimique, a été déterminée sur un large domaine de degré de vide du milieu fluidisé. Ces résultats mettent en évidence une très faible influence de ce paramètre. Si nous rappelons qu'une telle constatation a déjà été faite lors des études de dissolution sans réaction chimique, nos travaux apportent la confirmation qu'il s'agit là d'une propriété caractéristique des couches fluidisées.

L'influence du diamètre des particules sur le coefficient de transfert avec réaction chimique a été relevée sur un domaine de beaucoup plus faible extension ($0,63 - 0,31\ 10^{-2}$ m). Dans ce domaine, le diamètre des particules présente une faible influence, de l'ordre de l'erreur correspondant aux déterminations expérimentales. Cette conclusion encore partielle, demande à être confirmée dans un plus large domaine de diamètre. Néanmoins, elle va dans le même sens que la constatation faite par RIBA[21] et TOURNIE[22] à propos du transfert de matière en l'absence de réaction chimique en couche fluidisée.

L'influence de la réaction chimique sur le transfert de matière est traduite à l'aide du facteur de réaction F_R. A notre connaissance il n'existe aucune étude relative au transfert de matière en présence d'une réaction chimique infiniment

rapide en couche fluidisée. Par contre, des études similaires à la nôtre ont été entreprises dans le cas d'autres systèmes de mise en contact, tels que des cuves agitées, des lits fixes .... et d'autres formes du solide (cylindres, plaques planes ....). Des études théoriques ont été menées pour des cas particulièrement simples de conditions hydrodynamiques régnant au voisinage de la surface d'échange et de forme du solide. En se basant sur les conclusions de FRIEDLANDER et LITT[12], ACRIVOS[13] et LIGHTFOOT[18] qui suggèrent que le facteur de réaction est peu sensible à la forme du solide et aux conditions hydrodynamiques, nous présentons sur la figure IV-5 une comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs ayant travaillé dans des conditions voisines des nôtres, c'est-à-dire :

- dans des domaines de concentration du même ordre de grandeur que ceux que nous avons utilisés

- sans accumulation de benzoate de sodium dans le milieu de telle sorte que l'on puisse négliger son influence sur les propriétés physiques des systèmes.

Nous constatons un assez bon accord entre nos valeurs et les valeurs expérimentales des autres auteurs.

De plus, nous avons porté sur cette figure, les courbes représentatives des résultats obtenus par l'application des modèles du film stagnant, de la pénétration, du renouvellement de surface et de la théorie de la couche limite. La valeur du rapport des diffusivités est tirée de la bibliographie[14,30] et a été prise égale à 3. Nous avons représenté également la courbe traduisant l'application du modèle approximatif de LIGHTFOOT[18]. Les valeurs des nombres de SHERWOOD correspondant à la dissolution de l'acide benzoïque et de la soude, ont été calculées par la relation de TOURNIE[22] pour l'acide et par la relation de CHIUN[23] pour la soude.

Nous constatons que nos résultats sont compris entre ceux correspondant aux modèles de la couche limite et du renouvellement de surface, avec des écarts faibles.

Sur le tableau IV-2 nous présentons les écarts entre nos valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir des modèles. Ce tableau met en évidence que le modèle approximatif de LIGHTFOOT représente nos résultats avec l'écart le plus faible. Ainsi, bien que ces modèles ne soient pas strictement applicables au cas complexe d'écoulement existant dans les couches fluidisées, ils permettent d'estimer le facteur de réaction avec une bonne approximation. Cette conclusion est à rapprocher de celles obtenues par FRIEDLANDER, ACRIVOS et LIGHTFOOT.

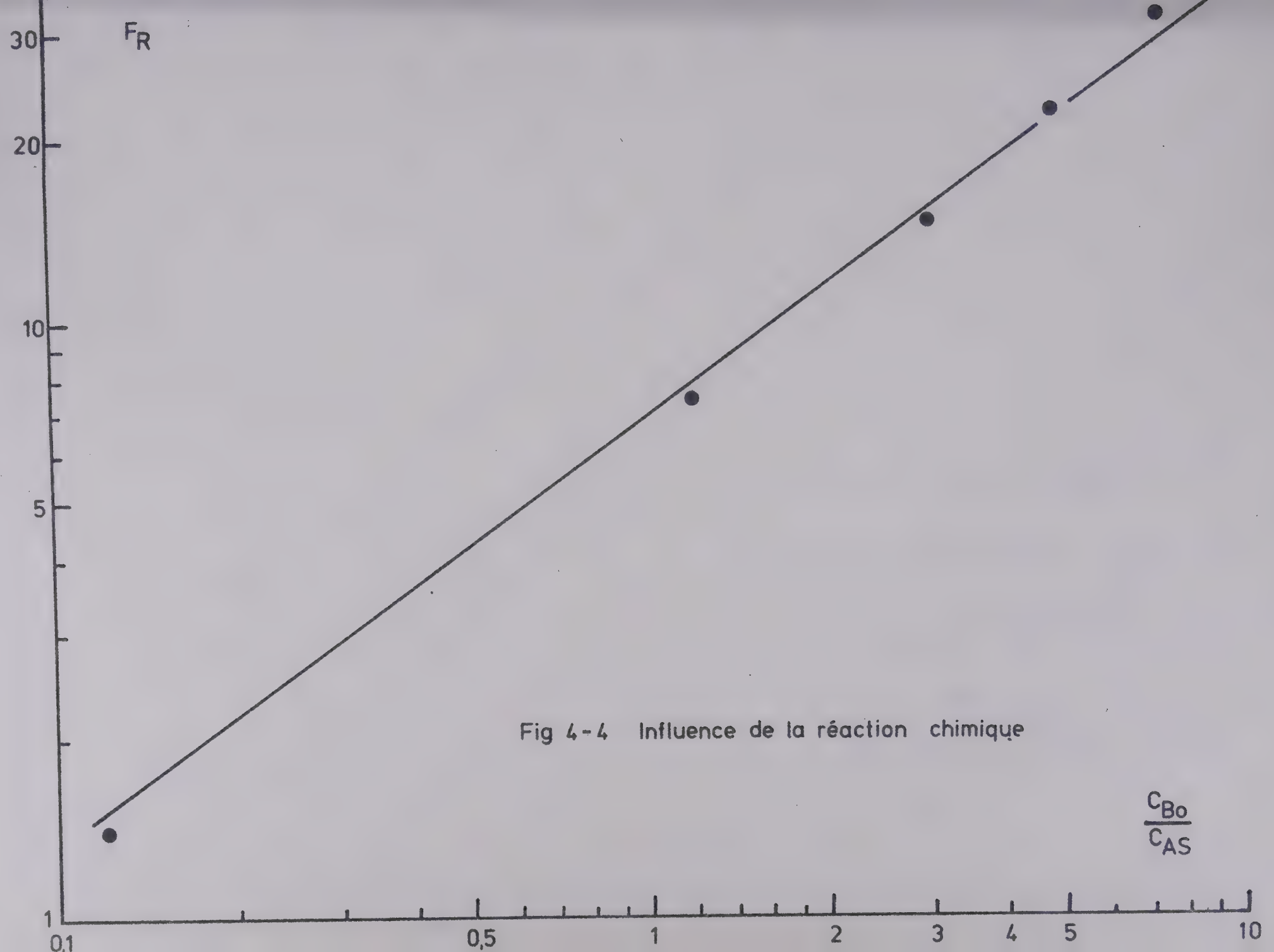


Fig 4-4 Influence de la réaction chimique

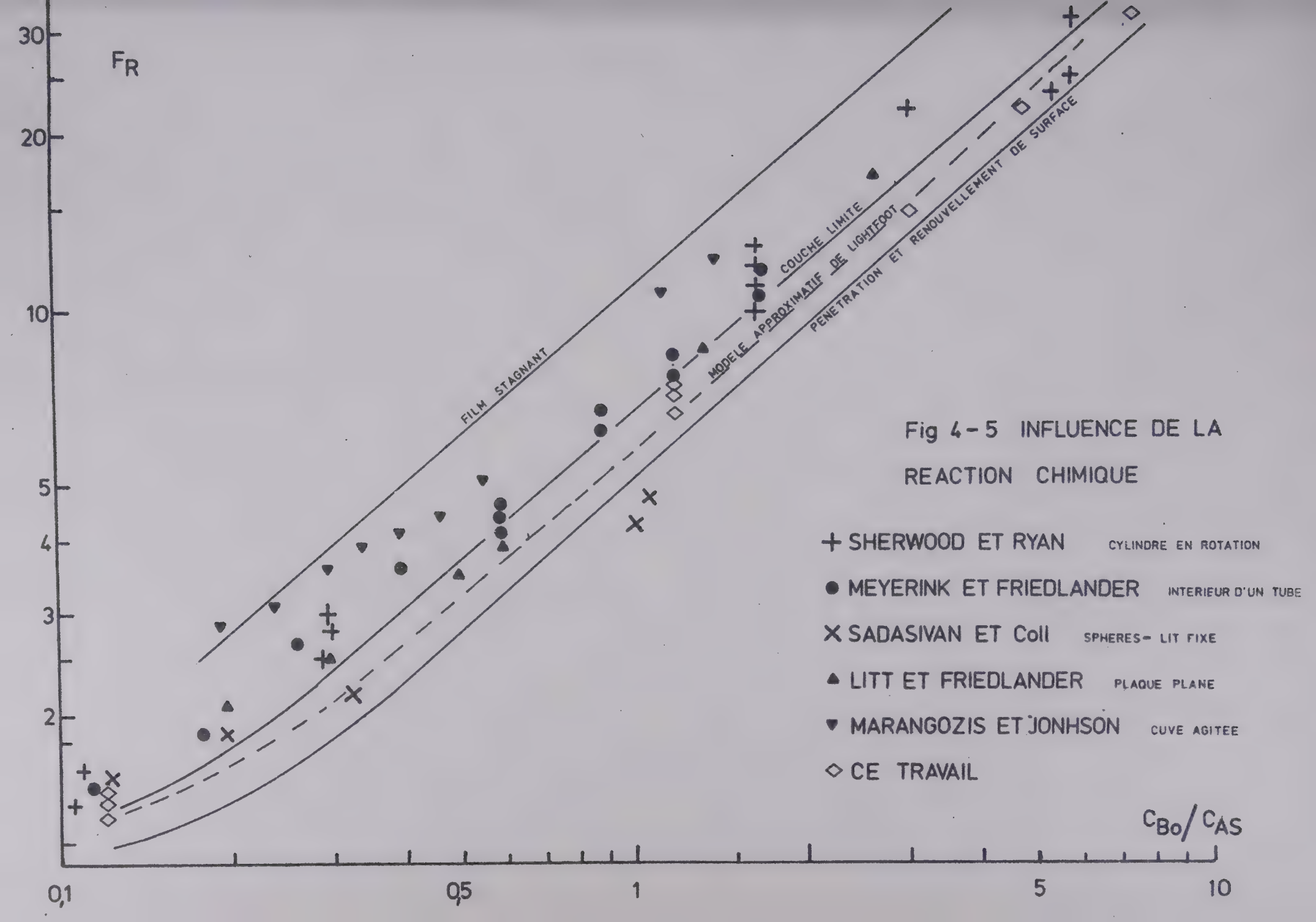


Fig 4-5 INFLUENCE DE LA REACTION CHIMIQUE

TABLEAU 4-2

C_{Bo} (mole/l)	F_R exp.	F_R calculé modèle du film stagnant	Ecart (%)	F_R calculé modèle de la pénétration et du renouvellement de surface	Ecart (%)	F_R calculé Théorie de la couche limite	Ecart (%)	F_R calculé modèle approximatif de LIGHTFOOT	Ecart (%)
10^{-2}	1,40	2,08	+ 32,7	1,20	- 16,7	1,44	+ 2,7	1,35	- 3,7
10^{-1}	7,50	11,83	+ 36,6	6,83	- 9,8	8,21	+ 8,6	7,55	+ 0,7
0,249	14,70	19,44	+ 24,4	13,53	- 8,6	15,26	+ 3,6	14,79	+ 0,6
0,4	22,27	30,65	+ 27,3	21,33	- 4,4	24,07	+ 7,4	22,93	+ 2,8
0,6	31,76	45,55	+ 30,3	31,69	- 0,2	35,77	+ 11,2	34,07	+ 6,7
Ecart moyen			30,3		7,9		6,7		2,9

$$\text{Ecart} : \frac{F_R \text{ calculé} - F_R \text{ expérimental}}{F_R \text{ calculé}}$$

1-4 - CONCLUSIONS.-

L'étude des propriétés du transfert de matière accompagné d'une réaction chimique infiniment rapide entre des particules sphériques, totalement solubles, toutes de même diamètre et un liquide met en évidence les résultats suivants :

- Le coefficient de transfert de matière est indépendant de la vitesse de circulation du liquide et du diamètre des particules dans le domaine expérimental couvert. Ainsi, ce coefficient ne dépend que des propriétés physiques du système liquide-solide et de la concentration en réactif. Cette conclusion est identique à celle déjà établie dans le cas de transfert de matière en l'absence de réaction chimique.

- L'accélération apportée par la réaction chimique présentée sous la forme d'un facteur de réaction est comparable à celle observée avec d'autres formes du solide et d'autres dispositifs de mise en contact du solide et du liquide. Ce résultat est en accord avec les conclusions obtenues par d'autres auteurs qui constatent que le facteur de réaction est peu sensible à la géométrie du solide et aux conditions hydrodynamiques régnant au voisinage de la surface d'échange. En conséquence, la valeur du facteur de réaction peut être calculée, avec une précision convenable, en utilisant les équations qui résultent de l'application des modèles de la couche limite ou du renouvellement de surface.

2 - DISSOLUTION AVEC REACTION CHIMIQUE : PARTICULES PARTIELLEMENT ACTIVES.-

Après avoir traité du cas de particules totalement actives, nous abordons le problème de la détermination du coefficient de transfert de matière en présence d'une réaction chimique infiniment rapide entre des particules constituées à partir d'un mélange d'acide benzoïque et de soufre en proportion massique variable et une solution de soude en couche fluidisée.

2-1 - ETUDE EXPERIMENTALE.-

2-1-1 - Mode opératoire

Les techniques de mesure de la vitesse du liquide de fluidisation ainsi que de la concentration en benzoate de sodium sont données par ailleurs, chapitre II. Le produit du coefficient de transfert par l'aire active au niveau d'une particule est déterminé directement à partir des données de l'expérience par l'intermédiaire des relations (II-3) et (II-7). Rappelons que nous avons travaillé en circuit ouvert et donc la concentration en benzoate de sodium à l'entrée de la colonne est restée nulle au cours des expériences.

Le débit de matière est déduit de la concentration en benzoate de sodium déterminée sur des échantillons prélevés à la sortie de la colonne de fluidisation, après passage de la solution sur un filtre qui retient les particules de soufre.

Le coefficient de transfert de matière est déduit du produit $k_c * Ap$ en acceptant les mêmes hypothèses pour la détermination de l'aire active instantanée que lors de l'étude de la dissolution de ces particules composites en l'absence de réaction chimique.

2-1-2 - Domaine des variables opératoires exploré

Nous avons choisi d'observer l'évolution du transfert de matière au cours de l'extraction avec réaction chimique infiniment rapide pour deux fractions massiques de soluté et quelques vitesses de la solution.

Nous avons retenu des particules composites de diamètre initial $0,63.10^{-2}$ m et de fraction massique en acide benzoïque 80 et 60 % qui ont été dissoutes dans une solution de soude de concentration constante et égale à 10^{-1} N.

Pour les particules présentant une fraction de 60 % en masse de produit soluble, les expériences ont été menées à des vitesses de 7,64 ; 12,08 et 13,61 10^{-2} m/s correspondant à des degrés de vide initiaux de 0,64 ; 0,74 et 0,80.

Pour les particules présentant une fraction de 80 % en masse d'acide benzoïque une seule vitesse a été étudiée : $6,6.10^{-2}$ m/s.

La température de la solution est restée constante et égale à 25 $\pm$ 0,1°C. Le temps de dissolution a été limité à 20 mn.

2-1-3 - Incertitude des déterminations expérimentales

Le débit de fluide est connu avec une précision de $\pm$ 2 % environ. La concentration en benzoate est connue avec une précision de $\pm$ 2 % en moyenne. Comme dans les cas précédents, l'erreur commise sur la détermination des masses volumiques est négligeable ($<$ 0,1 %). Ces évaluations conduisent aux incertitudes relatives suivantes :

$$\frac{\Delta k_c^* \cdot A}{k_c^* \cdot A} \neq 4\ \%$$

$$\frac{\Delta k_c^*}{k_c^*} \neq 7\ \%$$

2-2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.-

L'ensemble des résultats est présenté dans les tableaux 12 à 14 en annexe.

Sur la figure IV-6 est représentée l'évolution du produit $k_c^* . Ap$ en fonction du temps pour les deux fractions massiques en produit soluble et les différentes vitesses d'écoulement du liquide étudiées.

Nous constatons que pour les deux fractions massiques en acide benzoïque, au bout de quelques minutes, les pentes des deux courbes $k_c^* . Ap = f(t)$ deviennent constantes.

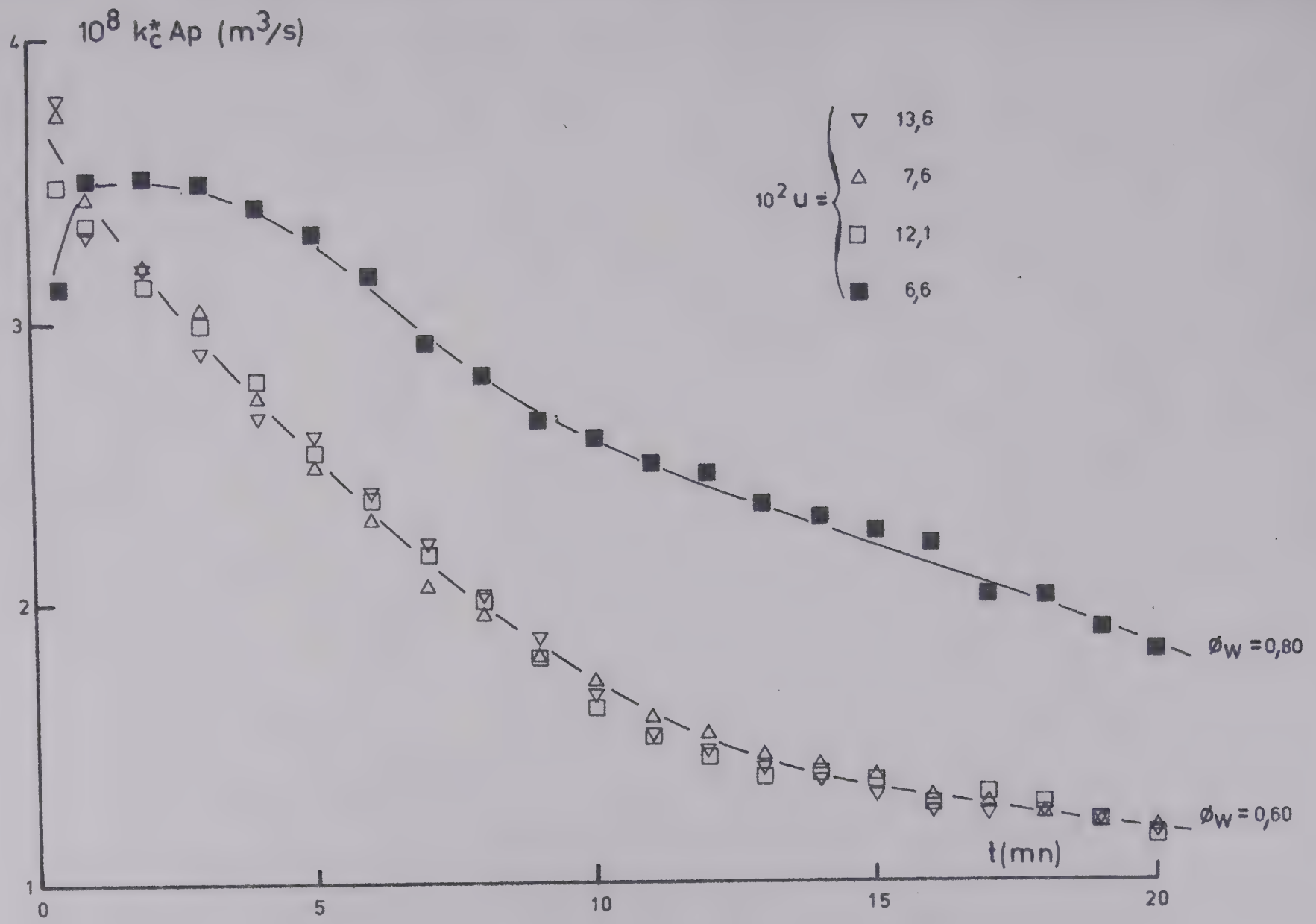


Fig 4-6 EVOLUTIONS DU PRODUIT k_c^*Ap

Parallèlement, comme le montre la figure IV-7, le coefficient de transfert de matière, après avoir varié au début du traitement, devient constant et indépendant du temps. La valeur constante atteinte est d'autant plus faible que la fraction massique en soluté est faible. Inversement, à l'instant initial, la valeur du coefficient de transfert est plus élevée pour la fraction massique la plus faible.

Ces évolutions sont semblables à celles observées lors de la dissolution de ces mêmes particules en l'absence de réaction chimique et elles peuvent être interprétées dans les mêmes termes.

C'est ainsi que nous pensons que, à l'instant initial, l'augmentation du coefficient de transfert quand la fraction massique en produit soluble passe de 80 % à 60 % est certainement due à l'accroissement de l'importance du phénomène de relaxation que nous avons étudié plus en détail, par technique électrochimique et en l'absence de réaction chimique, dans le chapitre précédent.

Nous interprétons ensuite les évolutions observées comme le résultat de l'action simultanée d'un phénomène de relaxation de diffusion et d'un phénomène de formation d'une rugosité de surface par creusement au niveau des parties actives et arrachement de particules de soufre inactives. Le coefficient d'échange devient constant en moyenne lorsque tous ces phénomènes ont atteint un régime quasi-permanent.

Nous constatons enfin sur les courbes des figures IV-6 et IV-7 que la vitesse d'écoulement de la solution est sans influence notable sur le coefficient de transfert.

2-3 - DISCUSSION DES RESULTATS.-

Nous voulons tout d'abord rappeler qu'en toute rigueur le concept de facteur de réaction $F_R = \frac{k^*}{k}$ n'est défini que dans le cas d'un phénomène de transfert en régime permanent et ne peut donc être utilisé dans le cas que nous étudions où la cinétique évolue dans le temps. En fait, il ne s'agit plus, dans notre cas, de comparer deux valeurs du coefficient, mais deux évolutions dans le temps et c'est beaucoup plus complexe.

Cependant, en observant les résultats obtenus, nous avons noté une grande similitude entre les évolutions en présence ou en l'absence de réaction chimique. Voilà pourquoi nous avons décidé de calculer certains rapports remarquables de valeurs de coefficients de transfert, auxquels nous continuons de donner par extension le nom de facteur de réaction, et de comparer les résultats ainsi obtenus avec les valeurs du facteur de réaction - au sens strict - correspondant à des particules totalement actives. Nous avons choisi de faire le rapport des coefficients de transfert au début de la dissolution d'une part et d'autre part lorsque le palier est atteint sur les enregistrements d'évolution temporelle.

Sur le tableau IV-3 nous constatons que le facteur de réaction pour les particules composites varie entre 7,5 et 8,15. Si nous comparons ces valeurs à celle obtenue expérimentalement lors des études de particules totalement actives, à la même concentration en soude, nous constatons qu'elles sont du même ordre de grandeur.

TABLEAU IV-3

t	Instant initial			Palier		
ϕ_W (%)	100	80	60	100	80	60
10^{+5} k_c (m/s)	4,87	3,90	5,10	4,87	4,54	2,83
10^{+5} k_c^* (m/s)	36,50	29,22	41,60	36,50	35,50	22,05
Γ_R	7,50	7,50	8,15	7,50	7,82	7,80

De plus, si nous calculons le rapport des durées de traitement nécessaires pour que le palier à coefficient de transfert constant soit atteint, en l'absence

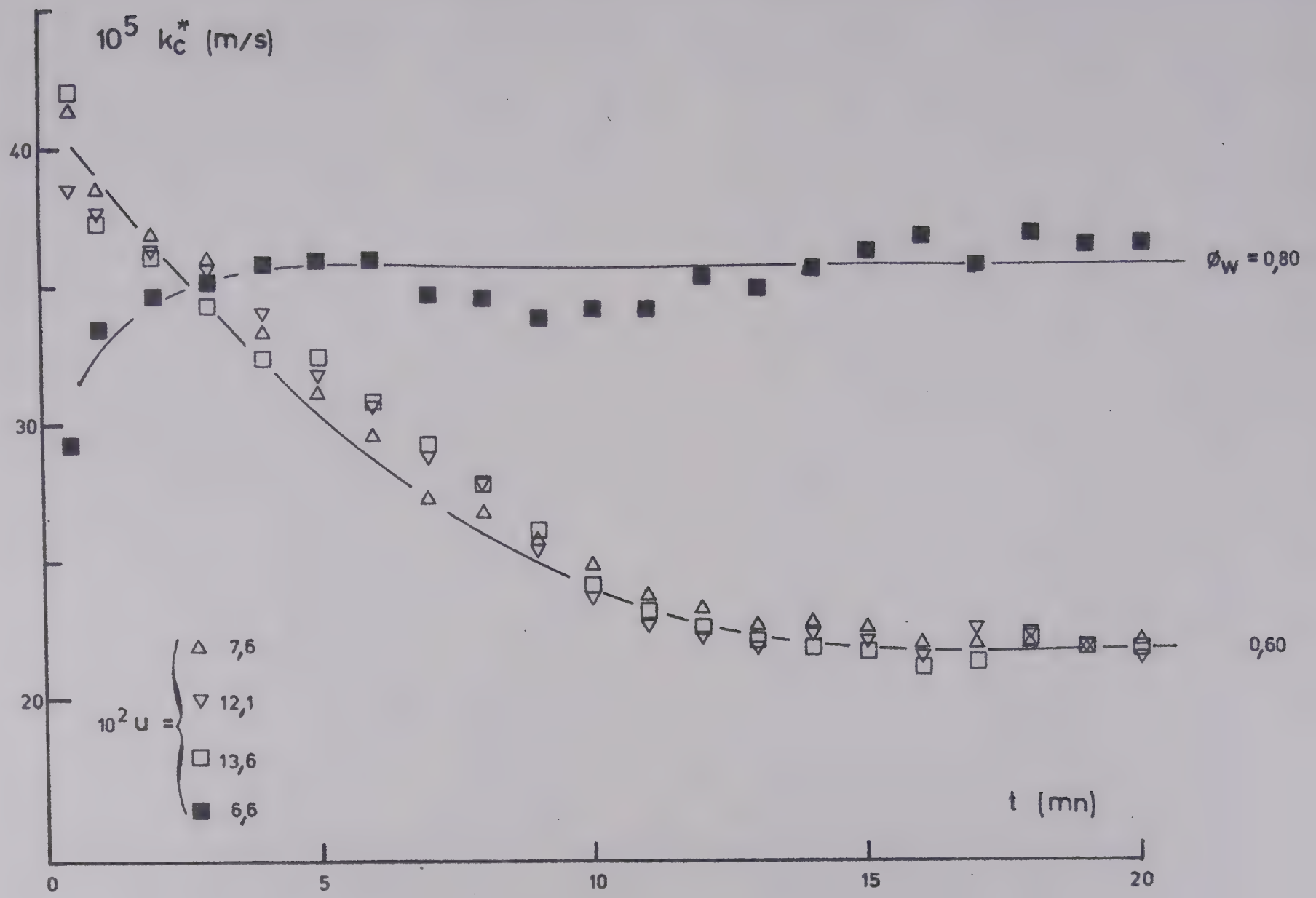


Fig 4-7 EVOLUTIONS DU COEFFICIENT DE TRANSFERT

puis en présence de réaction chimique, nous obtenons une valeur de 8 environ, encore une fois de l'ordre de F_R.

Ces observations nous ont suggéré de présenter sur la figure IV-8 les évolutions du rapport k_c^*/F_R en fonction du protuit $t \cdot F_R$. La valeur du facteur de réaction F_R est prise égale à 7,5. Cette figure met en évidence que, dans ce système de coordonnées, les valeurs des coefficients de transfert en présence et en l'absence de raaction ciimique peuvent être représentées par une courbe unique pour une composition donnée des particules solides ; le facteur d'accélération F_R est celui de particules totalement actives, dont nous avons traité dans le début de ce chapitre et qui peut être évalué par diverses corrélations. Ainsi, la réaction chimique infiniment rapide ne fait qu'accélérer le processus d'extraction, les phénomènes mis en jeu restant similaires à ceux observés en l'absence de réaction chimique et pouvant en être déduits simplement, par utilisation du facteur de réaction.

2-4 - CONCLUSIONS.-

Cette étude met en évidence deux résultats intéressants :

- dans toutes les expériences réalisées nous avons observé que la vitesse du fluide a une faible influence sur le coefficient de transfert de matière en présence d'une réaction chimique infiniment rapide ;

- les valeurs du coefficient de transfert en présence de la réaction, peuvent être déduites par des lois simples, de celles obtenues en l'absence de réaction chimique, pour les particules pures et, plus important, pour les particules composites que nous avons étudiées. Il suffit d'évaluer le facteur de réaction qui s'avère sensiblement indépendant de la forme du solide et des conditions hydrodynamiques, par une des équations déduites de la mise en oeuvre des théories du renouvellement de surface ou de la couche limite.

3 - CONCLUSIONS.-

Le travail que nous venons de présenter, relatif à l'analyse de l'influence d'une réaction chimique infiniment rapide en phase liquide sur le transfert de matière entre les particules solides et le liquide en couche fluidisée a mis en évidence divers résultats importants :

- Pour des particules totalement actives, et dans le domaine de conditions expérimentales couvert, la vitesse d'écoulement du fluide et le diamètre des particules solides n'exercent pratiquement aucune influence sur la vitesse de transfert de matière. Bien que nous n'ayons pas effectué d'investigation systématique sur ce sujet, ce résultat semble pouvoir être étendu au cas de particules composites ; il constituerait donc une propriété caractéristique des milieux fluidisés, que les particules soient entièrement solubles ou non, qu'il y ait ou non réaction chimique en phase liquide.

- L'analyse de l'accélération apportée par la réaction chimique à la dissolution de particules entièrement actives a permis de déterminer des valeurs du facteur de réaction qui sont en accord satisfaisant avec les résultats antérieurs obtenus dans le cas d'autres géométries ou d'autres conditions hydrodynamiques, et aussi avec les résultats obtenus par le calcul dans le cadre des théories du renouvellement de surface ou de la couche limite. Il se confirme que le facteur de réaction ne dépend que des propriétés physico-chimiques et des concentrations des corps en présence.

- Pour des particules partiellement solubles, l'évolution dans le temps du coefficient de transfert de matière en présence d'une réaction chimique peut être déduite par des transformations simples de l'évolution sans réaction chimique. Il suffit pour cela de multiplier la valeur à l'instant t du coefficient sans réaction chimique par le facteur de réaction F_R pour obtenir la valeur à l'instant t/F_R du coefficient de transfert avec réaction chimique ; dans cette procédure F_R désigne le facteur de réaction correspondant au traitement de solides entièrement solubles.

o

o o

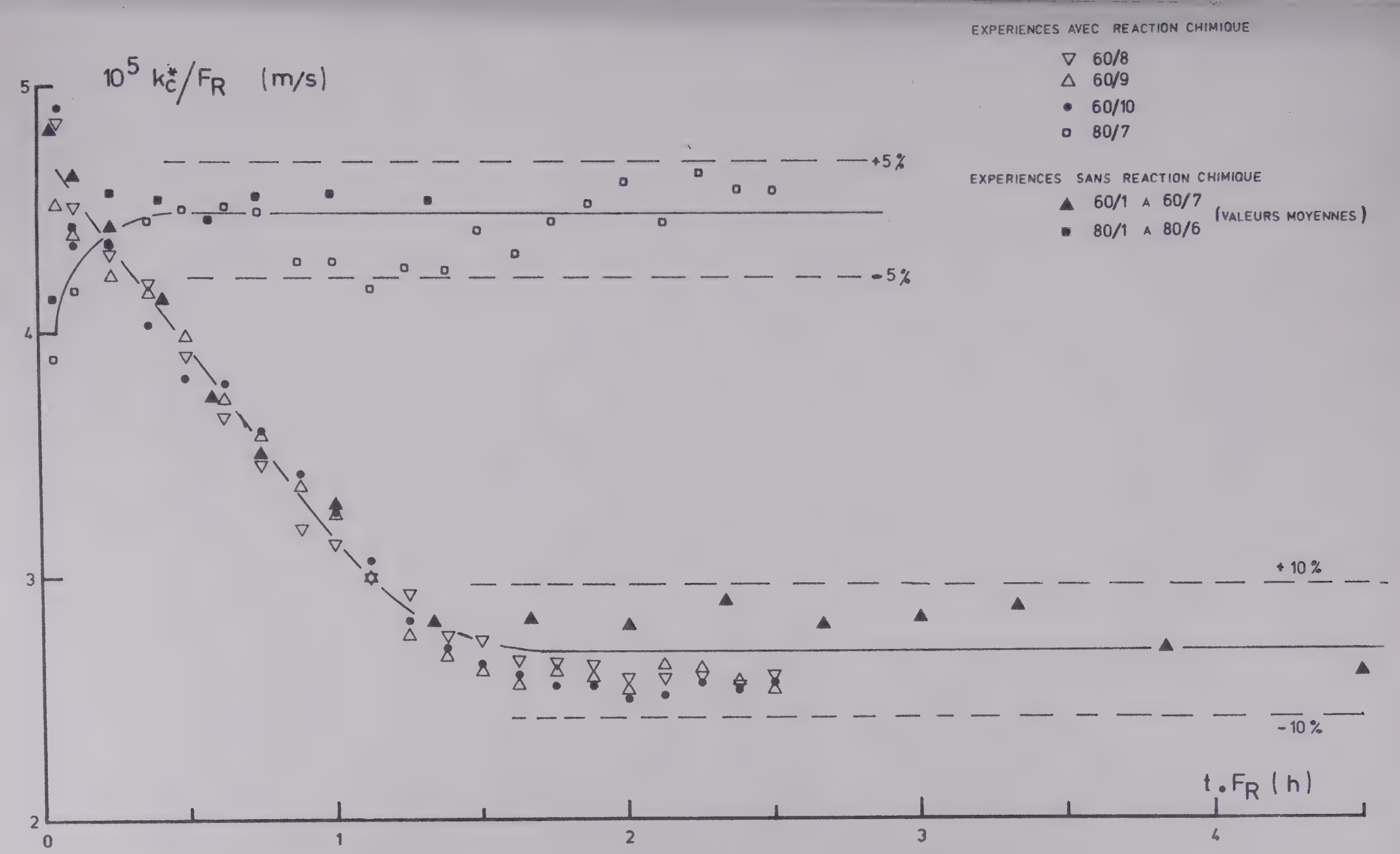


Fig 4 - 8 EVOLUTIONS DE k_c^*/F_R EN FONCTION DE $t \cdot F_R$

C O N C L U S I O N S

La fluidisation peut présenter, dans certains cas d'extraction solide-liquide, des avantages qui ne sont pas encore exploités. Nous nous sommes donc fixé comme objectif au cours de ce travail de réaliser une première analyse des phénomènes complexes qui se développent lors d'une extraction liquide-solide en couche fluidisée.

Nous avons fixé notre attention sur les transferts de matière dans la phase liquide dans l'espoir de déterminer des propriétés générales permettant de réduire l'importance de l'expérimentation qui précède toute application industrielle.

Le solide qui a servi de support pour les essais a été synthétisé au laboratoire ; il est de forme sphérique et comprend deux constituants, dont l'un est soluble et l'autre insoluble dans le liquide. A l'instant initial de l'extraction, le constituant soluble est présent à la surface du solide.

Les premières expériences que nous avons effectuées ont mis en évidence l'existence de deux situations différentes pour le transfert de matière, que nous avons traitées séparément.

La première situation, qui correspond à l'instant initial de la dissolution, met en oeuvre un transfert de matière entre des particules sphériques lisses, présentant en surface des parties actives et inactives et un liquide. Par technique électrochimique, nous avons étudié l'influence de la forme et de la répartition des éléments d'aire ainsi que de la fraction d'aire couverte par les parties actives. Cette étude montre que le coefficient de transfert de matière augmente lorsque la fraction d'aire active diminue, c'est-à-dire lorsque le phénomène de relaxation de diffusion, qui est responsable de cette augmentation, s'intensifie. La forme et la répartition des éléments d'aire présentant une

influence secondaire. Nous proposons ainsi une corrélation unique qui permet d'estimer avec une précision convenable la valeur du coefficient de transfert à l'instant initial et dans laquelle n'intervient que la fraction d'aire active.

Il est bon de signaler que les résultats obtenus par dissolution, à l'instant initial, malgré les différences de nature des systèmes analysés, les différences de propriétés physiques et de modes opératoires, confirment les observations réalisées en électrochimie et sont quantitativement convenablement représentés par la corrélation établie, dont le domaine de validité se trouve ainsi fortement élargi.

La deuxième situation de transfert de matière, beaucoup plus complexe, correspond à la suite de la dissolution lorsque les parties solubles présentes en surface se creusent progressivement, formant ainsi des pores ou cavernes et que les grains du composé insoluble sont dégagés puis arrachés découvrant alors d'autres éléments de surface. Nous assistons alors à un phénomène de transfert de matière entre des particules rugueuses partiellement actives, dont la surface évolue au cours du temps, et le liquide. Ainsi, au phénomène de relaxation de diffusion qui seul intervenait à l'instant initial, se superposent des phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores ou cavernes et d'érosion mécanique. Suivant l'importance respective de tous ces processus et leur évolution dans le temps, le coefficient de transfert peut se trouver augmenté ou diminué. Dès que les phénomènes de creusement et d'arrachement par érosion s'équilibrent, le coefficient de transfert atteint une valeur constante. La complexité des phénomènes mis en jeu ne nous a pas permis de dégager des lois simples et, dans un cas concret de traitement d'un solide donné, seule l'expérience permettrait de dégager l'allure des évolutions dans le temps du transfert de matière.

Lorsqu'une réaction chimique de cinétique infiniment rapide intervient, on assiste à une accélération du processus décrit précédemment et il est possible de quantifier cette accélération. Que les particules soient totalement ou partiellement actives vis-à-vis du transfert, l'accélération apportée par la réaction chimique, présentée sous la forme d'un facteur de réaction, peut être calculée à partir d'équations établies dans le cadre des hypothèses des modèles de pénétration et renouvellement de surface ou bien de la théorie de la couche limite.

Dans toutes nos expériences, nous avons observé, de manière constante, la faible influence de la vitesse du liquide et du diamètre des particules sur le coefficient de transfert de matière. Ainsi, pour un système donné, le coefficient de transfert ne dépend que des propriétés physiques du système.

Cette propriété caractéristique de la fluidisation, nous semble très intéressante, car lors de l'étude en laboratoire qui précèdera la mise en oeuvre d'une extraction réelle, une seule expérience suffira à déterminer la valeur du coefficient de transfert, valable pour toute la gamme des débits correspondant à l'état fluidisé. De plus, lorsque le transfert de matière s'effectuera en présence d'une réaction chimique infiniment rapide, l'accélération due à la réaction pourra être calculée à l'aide des corrélations que nous préconisons.

Il est certain, et nous en sommes conscient, que le travail que nous venons de présenter et qui a dégagé des résultats intéressants, ne constitue néanmoins qu'une première approche des phénomènes d'extraction liquide-solide. De nombreuses voies d'étude s'ouvrent maintenant qu'il serait nécessaire d'explorer.

Nous pensons tout d'abord qu'il faudrait étudier le cas d'autres structures de particules solides et en particulier le cas où le composé inerte ne quitte pas la particule et constitue une matrice consolidée et poreuse.

Nous pensons ensuite qu'il faudrait analyser le cas d'autres types de réactions chimiques. Il serait intéressant aussi d'examiner les phénomènes qui se produisent lorsque le constituant solide à extraire n'est pas, à l'origine, soluble et où l'attaque chimique doit se faire en surface.

Nous sommes conscient aussi, du fait que les solides artificiels que nous avons utilisés, sphériques et de grande taille, sont peu représentatifs des particules que l'on doit traiter dans la pratique, qui ne sont pas sphériques et dont la taille est souvent beaucoup plus petite. Nous pensons donc qu'il serait intéressant, dans le futur, d'essayer de confirmer les conclusions de ce travail dans le traitement d'un minerai réel par exemple.

Ainsi, la position et l'utilité de notre travail nous semblent-elles claires maintenant. Nous avons réalisé une première analyse des propriétés du procédé d'extraction liquide-solide par fluidisation, qui à notre connaissance, était jusqu'à présent peu ou pas utilisé. Nous avons mis en évidence certaines caractéristiques qui nous semblent propres à retenir l'attention des utilisateurs potentiels et à promouvoir quelques applications pratiques. Si l'intérêt que nous espérons se manifeste, les techniques dont nous disposons permettront de poursuivre l'étude et d'affiner et de généraliser les résultats obtenus. La fluidisation apparaîtrait alors comme une technique supplémentaire d'extraction liquide-solide.

o

o o

BIBLIOGRAPHIE

1 - RICKLES R.N. - Chem. Eng., 72, 157 (1965)

2 - BIRD R.B., STEWART W.E. et LIGHTFOOT E.N. - Transport phenomena, Wiley N.Y. (1960)

3 - SPALDING D.B. - "Convective mass transfer", Arnold, London (1963)

4 - STOKES G. C. - Math. and Phys. Papers, Vol. 1, Cambridge University Press (1880)

5 - HATTA S. - Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ., 8, 1 (1928) ; 10, 119 (1932)

6 - HIGBIE R. - Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 365 (1935)

7 - SHERWOOD T.K., PIGFORD R.L. - "Absorption and extraction", Mc Graw Hill, N.Y. (1952)

8 - DANCKWERTS P.V. - Ind. Eng. Chem., 43, 1460 (1951)

9 - KENNEDY A.M., DANCKWERTS P.V. - Trans. Am. Chem. Eng., 32, 49 (1954)

10 - SCHLICHTING H. - "Boundary layer Theory", Mc Graw Hill, N.Y. (1968)

11 - LOCHIEL A.C., CALDERBANK P.H. - Chem. Engng. Sci., 19, 471 (1964)

12 - FRIEDLANDER S.K., LITT M. - Chem. Engng. Sci., 7, 229, (1958)

13 - ACRIVOS A. - Chem. Engng. Sci., 13, 57 (1960)

14 - KING C.V., BRODIE S.S. - J. Am. Chem. Soc., 59, 1375 (1937)

15 - MARANGOZIS J., JOHNSON A.I. - Can. J. Chem. Eng., 39, 152 (1961)

16 - SHERWOOD T.K., WEI J.C. - A.I.Ch.E. J., 1, 522 (1955)

17 - SHERWOOD T.K., RYAN J.M. - Chem. Engng. Sci., 11, 81 (1959)

18 - LIGHTFOOT E.N. - Chem. Engng. Sci., 17, 1007 (1962)

19 - NELSON P.A., GALLOWAY T.R. - Chem. Engng. Sci., 30, 1 (1975)

20 - ROWE P.N. - Chem. Engng. Sci., 30, 7 (1975)

21 - RIBA J.P. - Thèse de Docteur ès Sciences, Institut National Polytechnique, Toulouse (1978)

22 - TOURNIE P. - Thèse de Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique, Toulouse (1977)

23 - CHHUN T. - Thèse de Docteur Ingénieur, Institut National Polytechnique, Toulouse (1978)

24 - HIXSON A.W., BAUM S.J. - Ind. Engng. Chem., 36, 528 (1944)

25 - SADASIVAN K., KRISHNASWAMY C.S., LADDHA G.S. - Indian Chem. Eng. Trans. 114 (1968)

26 - MEYERINK E.S.C., FRIEDLANDER S.K. - Chem. Engng. Sci., 17, 121 (1962)

27 - LITT M., FRIEDLANDER S.K. - A.I.Ch.E.J., 5, 483 (1959)

28 - BERINGUIER H. - Thèse de 3ème Cycle, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Perpignan (1976)

29 - SUWONO A., DAGUENET M., BODIOT D. - Int. J. Heat Mass Transfer, 19, 239 (1976)

30 - VANADURONGWAN V. - Thèse de Docteur de Spécialité, Université Paul Sabatier, Toulouse (1977)

31 - PERRY J.H. - Chemical REngineers' Handbook, Mc Graw Hill, Fowth Edition

32 - BEAR J. - Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier

33 - BRENNAN W.C. - Mass transfer in turbulent pipe flow"(1967). The effect of surface roughness, M.A. Sc. Thesis, University of Toronto (1963)

34 - DAWSON D.A., TRASS O. - Int. J. Heat Mass Transfer, 15, 1317 (1972)

35 - MEKLATI M.H., DAGUENET M. - J. Chim. Phys., 65, 1102 (1973)

A N N E X E

TABLEAU 1

Influence du mode de fabrication

Aires actives et inactives en forme de segment de sphère : distribution uniforme

Température : 25°C Sc = 1398 Mv = 0,35

Mode de fabrication	ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)
Dépôt de vernis	0,63	4,8	3,62
	0,63	7,0	3,52
	0,63	8,7	3,43
	0,63	10,2	3,39
	0,63	11,5	3,38
	0,63	12,6	3,37
	0,63	13,7	3,31
	0,63	14,8	3,32
	0,50	4,8	3,80
	0,50	7,0	3,77
	0,50	8,7	3,72
	0,50	10,2	3,68
	0,50	11,5	3,65
	0,50	12,6	3,64
	0,50	13,7	3,60
	0,50	14,8	3,59
	0,37	4,8	4,55
	0,37	7,0	4,63
	0,37	8,7	4,59
	0,37	10,2	4,57
	0,37	11,5	4,45
	0,37	12,6	4,47
	0,37	13,7	4,41
	0,37	14,8	4,40

.../...

TABLEAU 1 (suite)

Mode de fabrication	ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)
Trous rebouchés	0,98	7,0	3,43
	0,98	10,2	3,18
	0,98	12,6	3,14
	0,98	14,8	3,07
	0,98	16,7	3,04
	0,78	7,0	3,60
	0,78	10,2	3,42
	0,78	12,6	3,36
	0,78	14,8	3,35
	0,78	16,7	3,29
	0,64	7,0	3,74
	0,64	10,2	3,71
	0,64	12,6	3,67
	0,64	14,8	3,72
	0,64	16,7	3,65
	0,51	7,0	3,86
	0,51	10,2	3,85
	0,51	12,6	3,84
	0,51	14,8	3,85
	0,51	16,7	3,89
	0,38	7,0	4,15
	0,38	10,2	4,08
	0,38	12,6	4,06
	0,38	14,8	4,03
	0,38	16,7	3,94
	0,25	7,0	4,98
	0,25	10,2	4,86
	0,25	12,6	4,82
	0,25	14,8	4,71
	0,25	16,7	4,64

...

TABLEAU 2

Influence de la distribution et du mode de fabrication

Aires inactives en forme de calotte sphérique

Température : 25°C Sc = 1398 Mv = 0,35

	ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)
Distribution uniforme (disques plastiques collés)	0,96	8,7	3,20
	0,96	12,6	3,08
	0,96	15,7	3,00
	0,93	8,7	3,25
	0,93	12,6	3,10
	0,93	15,7	3,02
	0,86	8,7	3,30
	0,86	12,6	3,23
	0,86	15,7	3,15
	0,80	8,7	3,40
	0,80	12,6	3,28
	0,80	15,7	3,24
Distribution uniforme (trous rebouchés)	0,94	8,7	3,26
	0,94	12,6	3,09
	0,94	15,7	3,00
	0,90	8,7	3,27
	0,90	12,6	3,13
	0,90	15,7	3,04
	0,80	8,7	3,40
	0,80	12,6	3,26
	0,80	15,7	3,19
	0,74	8,7	3,45
	0,74	12,6	3,30
	0,74	15,7	3,24
	0,62	8,7	3,70
	0,62	12,6	3,60
	0,62	15,7	3,49
Rassemblement dans la partie frontale (disques plastiques collés)	0,96	6,2	3,24
	0,96	8,4	3,23
	0,96	11,2	3,09
	0,96	13,3	3,08
	0,96	15,2	3,07
	0,96	16,3	3,03
	0,93	5,3	3,36
	0,93	7,7	3,24
	0,93	10,7	3,15
	0,93	12,6	3,12
	0,93	14,8	3,10
	0,93	16,3	3,04
	0,80	5,8	3,45
	0,80	8,7	3,32
	0,80	12,4	3,21
	0,80	14,6	3,18
	0,80	15,9	3,16

TABLEAU 2 (suite)

	ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)
Rassemblement dans la partie arrière (disques plastiques collés)	0,96	6,2	3,26
	0,96	9,6	3,16
	0,96	12,6	3,07
	0,96	14,8	3,05
	0,96	15,9	3,00
	0,93	6,2	3,28
	0,93	9,3	3,16
	0,93	12,4	3,09
	0,93	14,2	3,02
	0,86	5,8	3,38
	0,86	9,3	3,24
	0,86	12,2	3,16
	0,86	13,7	3,19
	0,86	15,0	3,16

TABLEAU 3

Influence de la distribution

Aires actives en forme de calotte sphérique

Température : 25°C Sc = 1398 lv = 0,35

ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)		
		Distribution uniforme	Rassemblement dans la partie frontale	Rassemblement dans la partie arrière
0,31	4,8	4,31		
0,31	7,0	4,35		
0,31	8,7	4,34		
0,31	10,2	4,28		
0,31	11,5	4,22		
0,31	12,6	4,12		
0,25	4,8	4,46	3,88	4,30
0,25	7,0	4,44	4,17	4,26
0,25	8,7	4,38	4,35	4,41
0,25	10,2	4,33	4,46	4,21
0,25	11,5	4,33	4,53	4,18
0,25	12,6	4,26	4,59	4,09
0,18	4,8	5,04	5,10	4,74
0,18	7,0	5,00	5,07	4,83
0,18	8,7	4,91	5,11	4,79
0,18	10,2	4,88	5,03	4,66
0,18	11,5	4,84	5,03	4,69
0,18	12,6	4,80	5,02	4,53
0,12	4,8	5,17	5,57	5,36
0,12	7,0	5,28	5,67	4,96
0,12	8,7	5,18	5,65	5,03
0,12	10,2	5,12	5,70	4,86
0,12	11,5	5,09	5,70	4,82
0,12	12,6	5,13	5,68	4,75
0,06	4,8	7,07	7,89	6,14
0,06	7,0	6,99	7,90	6,27
0,06	8,7	6,96	7,84	6,03
0,06	10,2	6,97	8,07	5,94
0,06	11,5	6,85	7,98	5,85
0,06	12,6	6,90	8,05	5,78

TABLEAU 4

Aires actives et inactives en forme de fuseau

Température : 25°C Sc = 1398 Mv = 0,35

ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)
0,75	4,8	3,16
0,75	7,0	3,07
0,75	8,7	2,99
0,75	10,2	2,92
0,75	11,5	2,88
0,75	12,6	2,86
0,50	4,8	2,94
0,50	7,0	2,83
0,50	8,7	2,79
0,50	10,2	2,75
0,50	11,5	2,70
0,50	12,6	2,66
0,25	4,8	3,16
0,25	7,0	2,97
0,25	8,7	2,96
0,25	10,2	2,92
0,25	11,5	2,83
0,25	12,6	2,80

TABLEAU 5

Influence de la température - Distribution uniforme Mv = 0,35

	ϕ_A	u 10^{+2} (m/s)	k 10^{+5} (m/s)			
Température (°C)			35	40	45	50
Nombre de SCHMIDT			910	754	627	517
Aires actives et inactives en forme de segment de sphère	0,98	7,0	4,33	4,54	4,79	5,27
	0,98	10,2	4,15	4,34	4,47	5,03
	0,98	12,6	3,97	4,27	4,34	4,83
	0,98	14,8	3,80	4,13	4,33	4,50
	0,98	16,7	3,73	4,06	4,27	4,37
	0,78	7,0	4,61	4,88	5,27	5,67
	0,78	10,2	4,50	4,70	5,08	5,38
	0,78	12,6	4,34	4,53	4,90	5,15
	0,78	14,8	4,29	4,47	4,84	5,09
	0,78	16,7	4,25	4,39	4,69	5,13
	0,64	7,0	5,20	5,40	5,84	6,28
	0,64	10,2	5,00	5,31	5,65	5,96
	0,64	12,6	4,85	5,14	5,41	5,85
	0,64	14,8	4,69	5,04	5,35	5,76
	0,64	16,7	4,64	4,95	5,35	5,58
	0,51	7,0	5,31	5,21	6,18	6,78
	0,51	10,2	5,21	5,24	6,09	6,61
	0,51	12,6	5,03	5,16	5,97	6,51
	0,51	14,8	5,01	5,16	5,90	6,32
	0,51	16,7	4,88	5,06	5,86	6,32
	0,38	7,0	5,59	5,97	6,50	7,05
	0,38	10,2	5,51	5,67	6,32	6,65
	0,38	12,6	5,35	5,65	6,24	6,62
	0,38	14,8	5,28	5,66	6,17	6,55
	0,38	16,7	5,23	5,56	5,98	6,60
	0,25	7,0	6,45	6,89	7,63	7,96
	0,25	10,2	6,34	6,80	7,51	7,67
	0,25	12,6	6,23	6,78	7,27	7,67
	0,25	14,8	6,09	6,68	7,22	7,64
	0,25	16,7	5,89	6 52	7,13	7,60
Aires inactives en forme de calotte sphérique	0,94	7,0	4,18	4,64	5,14	5,35
	0,94	10,2	3,97	4,37	4,82	5,04
	0,94	12,6	3,89	4,23	4,62	4,82
	0,94	14,8	3,80	4,18	4,55	4,74
	0,94	16,7	3,76	4,11	4,54	4,62
	0,90	7,0	4,33	4,72	5,20	5,45
	0,90	10,2	4,07	4,48	4,92	5,13
	0,90	12,6	4,00	4,25	4,65	4,92
	0,90	14,8	3,91	4,20	4,63	4,82
	0,90	16,7	3,88	4,16	4,57	4,80
	0,62	7,0	4,70	4,78	5,40	5,51
	0,62	10,2	4,52	4,60	5,14	5,35
	0,62	12,6	4,38	4,64	4,94	5,17
	0,62	14,8	4,31	4,58	4,91	5,11
	0,62	16,7	4,20	4,48	4,85	5,03

.../...

TABLEAU 5 (suite)

	α_A	$u\,10^{+2}$ (m/s)	$k\,10^{+5}$ (m/s)			
Température (°C)			35	40	45	50
Nombre de SCHMIDT			910	754	627	517
Aires actives en forme de calotte sphérique	0,31	7,0	5,34	5,57	6,15	6,65
	0,31	10,2	5,49	5,73	6,32	6,64
	0,31	12,6	5,46	5,62	6,30	6,48
	0,31	14,8	5,30	5,47	6,20	6,44
	0,31	16,7	5,13	5,31	6,05	6,28
	0,18	7,0	5,39	5,82	6,37	7,54
	0,18	10,2	5,52	6,05	6,56	7,44
	0,18	12,6	5,50	6,00	6,52	7,45
	0,18	14,8	5,33	5,68	6,34	7,39
	0,18	16,7	5,15	5,85	6,23	7,35

TABLEAU 6

Dissolutions en l'absence de réaction chimique

N° exp.	10^{+2} u (m/s)	10^{+2} dp_i (m)	10^{+2} dp_f (m)	10^{+3} ρ_i (kg/m^3)	10^{+3} ρ_f (kg/m^3)	N_p	10^{+3} V (m^3)	$\varepsilon(t=0)$	Temps (mn)
80/11	16,5	0,62	0,56	1,403	1,416	560	130	0,87	60
80/12	16,5	0,56	0,52	1,416	1,384	560	130		30
80/21	9,3	0,62	0,58	1,403	1,388	560	140	0,72	30
80/22	9,3	0,58	0,55	1,388	1,428	560	150		30
80/3	6,8	0,63	0,59	1,404	1,474	560	107	0,64	30
80/4	12,0	0,63	0,59	1,403	1,404	560	130	0,78	30
80/51	7,9	0,84	0,80	1,395	1,397	350	135	0,62	30
80/52	7,9	0,80	0,73	1,397	1,391	350	150		60
80/61	14,0	0,83	0,80	1,395	1,400	350	120	0,76	30
80/62	14,0	0,80	0,74	1,400	1,393	350	140		60
60/11	7,9	0,64	0,61	1,511	1,557	500	150	0,64	30
60/12	7,9	0,61	0,58	1,557	1,439	500	130		60
60/21	12,4	0,64	0,61	1,511	1,543	500	125	0,74	30
60/22	12,4	0,61	0,57	1,543	1,528	500	130		60
60/31	17,6	0,64	0,61	1,511	1,545	500	135	0,83	30
60/32	17,6	0,61	0,56	1,545	1,554	500	130		60
60/41	15,3	0,64	0,61	1,511	1,542	500	110	0,79	30
60/42	15,3	0,61	0,55	1,542	1,556	500	150		60
40/11	7,9	0,64	0,62	1,663	1,667	485	120	0,60	30
40/12	7,9	0,62	0,60	1,667	1,594	485	200		60
40/21	14,0	0,64	0,62	1,663	1,638	485	195	0,73	30
40/22	14,0	0,62	0,60	1,638	1,584	485	190		60
40/31	18,7	0,63	0,62	1,663	1,641	485	180	0,81	30
40/32	18,7	0,62	0,60	1,641	1,613	485	110		60
40/41	11,7	0,64	0,62	1,663	1,667	485	180	0,69	30
40/42	11,7	0,62	0,61	1,667	1,595	485	100		60
20/1	14,9	0,63	0,63	1,823	1,802	425	180	0,72	30
60/5	7,9	0,52	0,35	1,515	1,545	1000	140	0,68	210
60/6	12,4	0,52	0,33	1,515	1 525	1000	135	0,79	230
60/7	14,0	0,52	0,31	1,515	1,549	1000	130	0,82	280

TABLEAU 7

Dissolutions en l'absence de réaction chimique

N° exp.	80/2			80/5			80/6		
Temps (mn)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)
0	0,358			0,177			0,299		
5	0,374	4,38	4,25	0,197	7,82	4,14	0,320	7,71	4,19
10	0,390	4,48	4,44	0,217	8,25	4,45	0,341	8,03	4,39
20	0,422	4,57	4,65	0,257	8,20	4,50	0,385	8,37	4,66
30	0,452	4,28	4,49	0,296	8,06	4,55	0,427	8,09	4,57
20	0,315			0,359			0,541		
40	0,343	4,14	4,56	0,390	7,34	4,35	0,574	7,71	4,46
50	0,371	4,19	4,84	0,420	7,25	4,36	0,603	7,43	4,26
60	0,400	3,95	4,80		7,09	4,45		7,09	4,45
70				0,478			0,662		
90				0,533	6,91	4,63	0,716	6,80	4,46

N° exp.	80/4			80/1			80/3		
Temps (mn)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)
0	0,196			0,230			0,375		
5	0,214	4,41	4,21	0,251	4,37	4,10	0,391	4,16	3,97
10	0,233	4,75	4,61	0,272	4,41	4,22	0,409	4,59	4,44
20	0,270	4,55	4,55	0,316	4,48	4,48	0,444	4,54	4,59
30	0,305	4,43	4,60	0,358	4,37	4,55	0,477	4,36	4,48
40	0,338	4,19	4,53						
50	0,371	4,18	4,69						
60	0,402	3,96	4,62						
60	0,304								
70	0,333	3,64	4,51						
80	0,361	3,56	4,59						
90	0,388	3,51	4,74						

.../...

TABLEAU 7 (suite 1)

N° exp.	60/1			60/2			60/3		
Temps (mn)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)
0	0,356			0,435			0,417		
5	0,369	4,28	4,81	0,452	4,14	4,65	0,432	4,26	4,80
10	0,382	4,18	4,78	0,469	3,94	4,50	0,447	4,18	4,79
20	0,405	3,92	4,59	0,500	3,84	4,50	0,474	3,88	4,53
30	0,436	3,54	4,30	0,530	3,68	4,46	0,497	3,54	4,29
30	0,528			0,259			0,460		
40	0,550	3,08	3,83	0,283	3,30	4,10	0,482	3,34	4,08
50	0,571	2,96	3,74	0,302	2,74	3,48	0,502	2,92	3,70
70	0,609	2,72	3,51	0,336	2,42	3,14	0,537	2,64	3,48
90	0,636	2,14	2,83	0,369	2,42	3,25	0,562	2,00	2,80

N° exp.	60/4			40/1			40/2		
Temps (mn)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (m/s)
0	0,507			0,563			0,359		
5	0,524	4,24	4,77	0,574	3,56	5,47	0,367	3,54	5,41
10	0,540	3,84	4,37	0,585	3,61	5,59	0,376	3,58	5,54
20	0,570	3,78	4,41	0,607	3,46	5,41	0,392	3,42	5,33
30	0,595	3,66	4,39	0,624	2,72	4,30	0,405	2,74	4,36
30	0,363			0,405			0,476		
40	0,384	3,04	3,82	0,414	2,08	3,31	0,485	2,12	3,42
50	0,402	2,80	3,62	0,421	1,55	2,47	0,492	1,71	2,73
70	0,436	2,56	3,45	0,432	1,34	2,18	0,502	1,26	2,04
90	0,466	2,30	3,29	0,442	1,15	1,88	0,509	0,95	1,55

.../...

TABLEAU 7 (suite 2)

N° exp.	40/3			40/4			20/11		
Temps (mn)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\ \overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\ \overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\ \overline{k_c}$ (m/s)
0	0,435			0,296			0,364		
5	0,443	3,36	5,22	0,304	3,48	5,33	0,370	2,63	7,26
10	0,451	3,67	5,72	0,313	3,75	5,79	0,375	2,12	5,87
20	0,467	3,34	5,24	0,330	3,30	5,19	0,380	1,22	3,34
30	0,479	2,45	3,90	0,342	2,41	3,83	0,384	1,06	3,01
30	0,522			0,388					
40	0,535	1,61	2,60	0,402	1,86	2,98			
50	0,547	1,61	2,67	0,414	1,59	2,56			
70	0,568	1,40	2,31	0,436	1,34	2,21			
90	0,588	1,24	2,09	0,454	1,15	1,90			

TABLEAU 8

Dissolutions longue durée en l'absence de réaction chimique

N° exp.	60/5			60/6			60/7		
Temps (mn)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\ \overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\ \overline{k_c}$ (m/s)	C_{A1} (kg/m^3)	$10^{+9}\overline{k_c Ap}$ (m^3/s)	$10^{+5}\ \overline{k_c}$ (m/s)
0	0,293	2,91	4,83	0,322	2,96	4,90	0,200	3,07	5,08
5	0,312	2,69	4,52	0,341	2,73	4,60	0,222	2,91	4,90
10	0,330	2,34	4,03	0,359	2,55	4,40	0,242	2,70	4,64
20	0,360	2,10	3,73	0,394	2,23	3,97	0,279	2,12	3,74
30	0,388	1,91	3,50	0,423	1,90	3,49	0,308	1,84	3,35
40	0,411	1,69	3,18	0,447	1,81	3,46	0,333	1,71	3,23
50	0,432	1,49	2,94	0,471	1,62	3,24	0,356	1,44	2,84
70	0,470	1,37	2,69	0,513	1,41	3,02	0,395	1,30	2,74
90	0,501	1,27	3,13	0,548	1,35	3,13	0,429	1,15	2,58
110	0,535	1,15	2 81	0,582	1,17	2,93	0,459	1,10	2,64
130	0,562	1,18	3,13	0,611	1,12	3,03	0,488	0,98	2,54
150	0,591	0,92	2,61	0,639	1,03	3,03	0,513	0,99	2,75
170	0,613	0,94	2,91	0,664	0,90	2,87	0,538	0,91	2,73
190	0,635	0,84	2,92	0,685	0,79	2,76	0,561	0,91	2,95
210	0,655			0,704	0,69	2,74	0,584	0,71	2,66
230				0,725			0,607	0,60	2,60
280							0,646		

TABLEAU 9

Dissolutions en présence d'une réaction chimique

Acide benzoïque pur

Pesées de la charge solide

Np = 500 ρ = 1298 kg/m^3 Température : 25°C

N° exp.	10^{+2} u (m/s)	10^{+2} $\overline{dp}$ (m)	Δ m 10^{+3} (kg)	t (mn)	10^{+5} $\overline{k_c^*}$ (m/s)	C_{Bo} (mole/l)	$10^{+5}\overline{k_c}$ (1) (m/s)	F_R
100/1	12,5	0,63	8,388	9	7,11	0,01	4,93	1,41
100/2	10,5	0,63	9,089	10	7,27	0,0099	4,93	1,46
100/3	6,9	0,62	12,734	15	6,90	0,0099	4,96	1,39
100/4	4,4	0,62	12,531	15	6,76	0,01	4,96	1,36
100/5	5,7	0,62	12,848	15	6,91	0,01	4,97	1,39
100/6	6,9	0,48	6,692	15	7,19	0,01	4,99	1,44
100/7	6,9	0,41	5,722	15	7,25	0,01	5,03	1,44

(1) Le coefficient de transfert est calculé à partir de l'équation (I - 43)

TABLEAU 10

Dissolutions en présence d'une réaction chimique

Acide benzoïque pur

Mesures de la concentration et prises de phtoographies

Np = 500 $\rho = 1298\ kg/m^3$ Température : 25°C

$C_{AB1} = 0$

Expérience n° 100/8 $u = 5,7\ 10^{-2}\ m/s$ $C_{Bo} = 0,100$ mole/l

Temps (mn)	$C_{AB2}\ 10^{+3}$ (mole/l)	$dp\ 10^{+2}$ (m)	$k_c^*\ 10^{+5}$ (m/s)	$k_c\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
1	4,71	0,59	34,36	4,87	7,05
2	4,53	0,58	34,26	4,87	7,03
3	4,37	0,57	34,26	4,88	7,02
4	4,27	0,56	34,66	4,88	7,10
5	4,21	0,55	34,40	4,74	7,25
6	4,15	0,54	36,05	4,88	7,38
7	3,97	0,53	35,97	4,89	7,35
8	3,97	0,52	37,51	4,90	7,66
9	3,84	0,51	37,77	4,89	7,71
10	3,65	0,50	37,14	4,90	7,58
11	3,49	0,49	37,18	4,91	7,58

Expérience n° 100/9 $u = 7,0\ 10^{-2}\ m/s$ $C_{Bo} = 0,099$ mole/l

Temps (mn)	C_{AB2} (mole/l)	$dp\ 10^{+2}$ (m)	$k_c^*\ 10^{+5}$ (m/s)	$k_c\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
1	4,32	0,59	38,87	4,88	7,97
2	4,19	0,58	39,10	4,87	8,02
3	4,07	0,57	39,24	4,88	8,04
4	3,93	0,56	39,63	4,89	8,11
5	3,83	0,55	39,54	4,89	8,09
7	3,58	0,53	39,54	4,89	8,08
9	3,36	0,51	40,25	4,90	8,21
10	3,21	0,50	40,38	4,91	8,23
11	3,10	0,49	40,39	4,91	8,23
13	2,86	0,47	40,52	4,92	8,23
15	2,60	0,45	40,02	4,93	8,12
17	2,37	0,43	39,79	4,94	8,06

.../...

TABLEAU 10 (suite 1)

Expérience n° 100/10 $u = 10,5\ 10^{-2}$ m/s $C_{Bo} = 0,100$ mole/l

Temps (mn)	$C_{AB2}\ 10^{+3}$ (mole/l)	$dp\ 10^{+2}$ (m)	$k_c^*\ 10^{+5}$ (m/s)	$k_c\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
2	2,37	0,58	36,36	4,89	7,44
4	2,24	0,56	33,94	4,89	6,94
5	2,06	0,55	32,12	4,90	6,56
6	1,98	0,54	32,47	4,90	6,63
8	1,82	0,52	31,95	4,91	6,51
10	1,75	0,50	33,49	4,92	6,81
12	1,55	0,48	32,20	4,92	6,54

Expérience n° 100/11 $u = 12,2\ 10^{-2}$ m/s $C_{Bo} = 0,100$ mole/l

Temps (mn)	$C_{AB2}\ 10^{+3}$ (mole/l)	$dp\ 10^{+2}$ (m)	$k_c^*\ 10^{+5}$ (m/s)	$k_c\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
2	2,36	0,58	36,97	4,89	7,56
4	2,10	0,56	35,40	4,90	7,23
6	2,00	0,54	36,11	4,90	7,37
8	1,87	0,52	36,81	4,91	7,50
10	1,62	0,50	34,77	4,92	7,07
12	1,52	0,48	35,12	4,93	7,13
13	1,50	0,47	36,15	4,93	7,33

.../...

TABLEAU 10 (suite 2)

Expérience n° 100/12 $u = 10,5\ 10^{-2}$ m/s $C_{Bo} = 0,249$ mole/l

Temps (mn)	$C_{AB2}\ 10^{+3}$ (mole/l)	$dp\ 10^{+2}$ (m)	$k_c^*\ 10^{+5}$ (m/s)	$k_c\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
1	5,28	0,58	72,37	4,89	14,81
3	3,92	0,54	74,82	4,90	15,26
4	3,77	0,52	73,03	4,91	14,87
5	4,12	0,49	76,76	4,92	15,61
6	3,47	0,47	76,77	4,93	15,58
7	3,48	0,45	72,78	4,93	14,75
8	2,74	0,43	73,15	4,95	14,79
9	2,41	0,41	68,92	4,95	13,91
10	2,40	0,39	68,09	4,96	13,72
11	2,13	0,37	76,63	4,98	15,40
12	1,87	0,34	69,71	4,98	14,00
13	1,46	0,32	68,53	5,00	13,70

Expérience n° 100/13 $u = 10,5\ 10^{-2}$ m/s $C_{Bo} = 0,400$ mole/l

Temps (mn)	$C_{AB2}\ 10^{+3}$ (mole/l)	$dp\ 10^{+2}$ (m)	$k_c^*\ 10^{+5}$ (m/s)	$k_c\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
1	6,87	0,57	99,42	4,89	20,34
3	5,73	0,52	106,19	4,91	21,64
4	5,01	0,48	104,71	4,92	21,27
5	4,77	0,45	112,87	4,94	22,87
6	4,24	0,42	107,68	4,95	21,77
7	3,88	0,40	116,09	4,96	23,41
8	3,08	0,36	116,52	4,98	23,40
9	2,61	0,33	113,40	4,99	22,70
10	2,24	0,30	115,33	5,01	23,00

TABLEAU 11

Dissolutions en présence d'une réaction chimique

Acide benzoïque pur

Prises de photographies

Np = 500 $\rho = 1298\ kg/m^3$ Température : 25°C

Expérience n° 100/14 $u = 8,8\ 10^{-2}\ m/s$ $C_{Bo} = 0,6$ mole/l

Temps (mn)	dp 10^{+} (m/s)	$\overline{k_c}^{*}\ 10^{+5}$ (m/s)	$\overline{k_c}\ 10^{+5}$ (m/s)	F_R
1	0,56	159,65	4,89	32,59
2	0,51	162,87	4,92	33,12
3	0,46	143,71	4,94	29,11
4	0,41	159,75	4,96	32,21
5	0,36			

TABLEAU 12

Dissolutions en présence d'une réaction chimique

Particules composites

N°exp.	$u\ 10^{+2}$ (m/s)	$dp_i\ 10^{+2}$ (m)	$dp_f\ 10^{+2}$ (m)	$\rho_i\ 10^{+3}$ (kg/m^3)	$\rho_f\ 10^{+3}$ (kg/m^3)	Np	ε (t=0)	Temps (mn)	C_{Bo} (mole/l)
60/81	7,6	0,64	0,55	1,489	1,594	500	0,64	10	0,100
60/82	7,6	0,55	0,49	1,594	1,627	490		10	0,100
60/91	12,1	0,64	0,55	1,489	1,583	630	0,74	10	0,100
60/92	12,1	0,55	0,49	1,583	1,627	620		10	0,100
60/101	13,6	0,64	0,56	1,489	1,584	500	0,80	10	0,100
60/102	13,6	0,56	0,49	1,584	1,636	490		10	0,100
80/7	6,6	0,63	0,43	1,407	1,523	500		20	0,099

TABLEAU 13

Dissolution en présence d'une réaction chimique
Particules composites

N° exp.	60/8			60/9			60/10			80/7		
Temps (mn)	$10^{+3} C_{AB2}$ (mole/l)	$10^{+8} k_c^* Ap$ (m^3/s)	$10^{+5} k_c^*$ (m/s)	$10^{+3} C_{AB2}$ (mole/l)	$10^{+8} k_c^* Ap$ (m^3/s)	$10^{+5} k_c^*$ (m/s)	$10^{+3} C_{AB2}$ (mole/l)	$10^{+8} k_c^* Ap$ (m^3/s)	$10^{+5} k_c^*$ (m/s)	$10^{+3} C_{AB2}$ (mole/l)	$10^{+8} k_c^* Ap$ (m^3/s)	$10^{+5} k_c^*$ (m/s)
0,5	3,29	3,73	41,38	2,40	3,48	38,52	1,86	3,79	42,01	4,45	3,11	29,22
1	3,00	3,43	38,51	2,31	3,35	37,56	1,61	3,32	37,24	4,27	3,49	33,44
2	2,83	3,19	36,92	2,21	3,14	36,28	1,58	3,19	36,22	3,89	3,51	34,69
3	2,72	3,04	35,96	2,15	3,01	35,65	1,45	2,90	34,37	3,59	3,49	35,65
4	2,50	2,73	33,42	2,00	2,79	34,05	1,35	2,66	32,46	3,42	3,41	35,96
5	2,25	2,48	31,09	1,83	2,54	31,83	1,33	2,59	32,46	3,32	3,32	36,28
6	2,08	2,29	29,63	1,70	2,37	30,68	1,22	2,38	30,74	3,19	3,17	35,96
7	1,86	2,06	27,31	1,55	2,17	28,90	1,10	2,20	29,22	2,93	2,92	34,37
8	1,77	1,96	26,83	1,40	2,03	27,82	1,02	2,03	27,85	2,86	2,82	34,37
9	1,64	1,82	25,71	1,30	1,82	25,62	0,94	1,85	26,10	2,64	2,65	33,42
10	1,55	1,72	24,92	1,16	1,63	23,65	0,84	1,66	24,06	2,51	2,59	34,06
11	1,42	1,59	23,65	1,11	1,54	22,88	0,79	1,54	22,95	2,41	2,50	34,06
12	1,38	1,54	23,39	1,03	1,46	22,28	0,75	1,47	22,47	2,39	2,48	35,33
13	1,30	1,45	22,60	0,99	1,40	21,80	0,72	1,42	22,12	2,25	2,35	34,69
14	1,26	1,42	22,63	0,98	1,40	22,40	0,69	1,38	21,89	2,22	2,31	35,65
15	1,22	1,38	22,50	0,95	1,36	22,09	0,66	1,34	21,80	2,14	2,25	36,29
16	1,16	1,31	21,90	0,90	1,29	21,64	0,63	1,26	21,07	2,08	2,21	36,92
17	1,13	1,29	21,99	0,91	1,32	22,44	0,62	1,25	21,35	1,92	2,03	35,65
18	1,09	1,26	22,02	0,87	1,27	22,22	0,62	1,26	22,09	1,90	2,03	37,24
19	1,06	1,21	21,67	0,84	1,22	21,80	0,60	1,22	21,84	1,85	1,91	36,60
20	1,04	1,19	21,96	0,81	1,18	21,64	0,58	1,19	21,80	1,79	1,82	36,60

TABLEAU 14

Evolution du rapport k_c^*/F_R en fonction de $t.F_R$

Le facteur de réaction est pris égal à 7,5

N° d'expérience	80/7	60/8	60/9	60/10
Temps . F_R (mn et s)	10^{+5} k_c^*/F_R (m/s)			
3'45	3,89	4,85	4,51	4,92
7'30	4,17	4,51	4,40	4,37
15'	4,33	4,32	4,24	4,32
22'30	4,45	4,21	4,17	4,03
30'	4,50	3,91	3,98	3,81
37'30	4,53	3,65	3,73	3,80
45'	4,50	3,47	3,59	3,60
52'30	4,29	3,20	3,38	3,42
60'	4,29	3,14	3,26	3,26
67'30	4,18	3,00	3,00	3,06
75'	4,26	2,93	2,77	2,81
82'30	4,26	2,76	2,68	2,69
90'	4,42	2,74	2,62	2,63
97'30	4,34	2,65	2,56	2,60
105'	4,45	2,65	2,63	2,56
112'30	4,54	2,63	2,59	2,55
120'	4,62	2,57	2,54	2,47
127,30	4,45	2,58	2,63	2,50
135'	4,65	2,58	2,61	2,59
142'30	4,58	2,54	2,56	2,56
150'	4,58	2,58	2,54	2,56

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE TOULOUSE

D E C I S I O N

Le Président de l'Institut National Polytechnique de TOULOUSE

VU les dispositions de l'article 11 de l'arrêté du 16 avril 1974 sur le DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

VU le rapport de thèse établi par un des membres du jury

AUTORISE *Monsieur PANIER Philippe*

à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du DIPLOME de DOCTEUR-INGENIEUR devant un jury composé de :

M.	*COUDERC, Professeur à l'I.N.P.T.*	**Président**
M.	*BUGAREL, Professeur à l'I.N.P.T.*	**Membres**
M.	*DEMARTHE, Chef du Département Laboratoires à la Sté MINIMET RECHERCHE de TRAPPES*	
M.	*ENJALBERT, Professeur à l'I.N.P.T.*	
M.	*RIBA, Maître Assistant à l'I.N.P.T.*	

A TOULOUSE, le *6 juin 1979*
Le Président de l'I.N.P.T.

Professeur G. MONTEL